ÜBER DIE STABILITÄT UND DIE STRUKTURBEZIEHUNGEN DER Mg, Fe, Ni - METASILIKATE

---

von

Roland Gottlieb Schwab

aus Altenberg

1966

1966 W 178

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535725_0021

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

ÜBER DIE STABILITÄT UND DIE STRUKTURBEZIEHUNGEN DER Mg,Fe,Ni - METASILIKATE.

der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Roland Gottlieb Schwab
aus Altenberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen - Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Juli 1966

Dekan: Universitätsprofessor Dr. E. Wirth

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K.Brodersen

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet!

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität Erlangen - Nürnberg bei Herrn Professor Dr.Th. Ernst ausgeführt.

An dieser Stelle gestatte ich mir,meinem hochverehrten Lehrer,Herrn Professor Dr.Th. Ernst,für die vielfachen Anregungen und die Förderung meiner Arbeit,sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen,meinen herzlichsten Dank auszusprechen.
Herrn Professor Dr.W. Lindemann danke ich für zahlreiche Hinweise bei der Behandlung struktureller Fragen.

I N H A L T.

Zusammenfassung

ALLGEMEINER TEIL

I. Stabilitätsuntersuchungen an der reinen Phase $MgSiO_3$.

A.) Die Klino-Enstatit - Proto-Enstatit - Relationen.

B.) Der Einfluß von Ni^{2+} bzw. Fe^{2+} auf das Klino-Enstatit - Proto-Enstatit - Gleichgewicht.

C.) Die Frage der metastabilen Bildung von Klino-Enstatit.

II. Die Stabilitätsbereiche der $MgSiO_3$ - Modifikationen Enstatit, Klino-Enstatit und Proto-Enstatit unter besonderer Berücksichtigung struktureller Fragen.

III. Das System $Mg_2Si_2O_6$ - $MgNiSi_2O_6$.

IV. Phasenuntersuchungen im Subsolidus-Bereich des Systems $Mg_2Si_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$.

V. Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}-Pyroxene - der Einfluß des Sauerstoff-Partialdruckes.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Ausgangsmaterialien.

II. Untersuchungsmethoden.

III. Darstellungsverfahren für Mg^{2+}, Ni^{2+}- Pyroxene

1.) Klino-Enstatit

2.) Proto-Enstatit

3.) Enstatit

IV. Die System - Untersuchung $Mg_2Si_2O_6$ - $MgNiSi_2O_6$.

1.) Subsolidus-Bereich

2.) Liquidus-Solidus-Bereich.

V. Die Synthese Fe^{2+}-haltiger Silikate.

VI. Die Bestimmung von Fe^{2+} neben Fe^{3+} in Gesteinen.

VII. Die optischen Daten der synthetischen Pyroxene.

VIII. Die röntgenographischen Daten der synthetischen Pyroxene.

IX. Literatur.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die erneute Untersuchung der Stabilitätsverhältnisse der drei Modifikationen des Mg^{2+}- Metasilikates zeigt,daß die bisherigen Auffassungen nicht den tatsächlichen Gegebenheiten entsprechen. Es wird dargelegt,daß durch Fremdionen entscheidende Veränderungen im Verhalten der Polymorphen des $MgSiO_3$ hervorgerufen werden,so daß Untersuchungen an natürlichem Material oder unter Verwendung von Flußmitteln immer nur Gültigkeit für die jeweilige spezielle chemische Zusammensetzung des Pyroxens beanspruchen können.

Reiner Mg^{2+}- Enstatit wandelt sich bei 1180°C reversibel in Klino-Enstatit um;ab 1260°C werden mit steigender Temperatur zunehmende Mengen an Proto-Enstatit neben Klino-Enstatit gefunden.Dieser Befund wird zunächst durch die Annahme eines Gleichgewichtszustandes zwischen Klino-Enstatit und Proto-Enstatit gedeutet;Enstatit stellt demnach die energieärmste,Proto-Enstatit die energiereichste Modifikation dar.Letzterer muß dabei als eine stabile Hochtemperaturmodifikation des reinen Mg^{2+}- Metasilikates angesehen werden.

Bei Anwesenheit geringer Anteile von Fe^{2+} bzw. Ni^{2+} (etwa 2 At%) ist Proto-Enstatit jedoch nicht mehr stabil,so daß in diesem Falle Klino-Enstatit die einzige Hochtemperaturmodifikation darstellt.Proto-Enstatit tritt allerdings immer als instabiles Zwischenprodukt bei der Synthese auf;seine Stabilisierung durch Glasphase und überschüssiges SiO_2 führt dabei vielfach zur Vortäuschung eines Proto-Enstatit - Feldes in Bereichen,wo ausschließlich Klino-Enstatit oder Enstatit stabil sind.

Bei höheren Gehalten an Fe^{2+} bzw. Ni^{2+} wird auch Klino-Enstatit instabil,so daß schließlich im gesamten Temperaturbereich der rhombische Enstatit,dessen Darstellung ohne Anwendung von Flußmitteln oder hoher Drucke erstmals gelingt,die stabilste Modifikation bildet.Somit lassen sich folgende Stabilitätsschemata aufstellen:

an der reinen Phase $MgSiO_3$:

$$\text{Enstatit} \underset{\rightarrow}{\overset{1180^\circ C}{\rightleftharpoons}} \text{Klino-Enstatit} \underset{\rightarrow}{\overset{1260^\circ C}{\rightleftharpoons}} (\text{Klino-Enstatit} \rightleftharpoons \text{Proto-Enstatit})$$

bei Anwesenheit von Fe^{2+} bzw. Ni^{2+}:

$$\text{Enstatit} \overset{>1180^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{Klino-Enstatit (oder nur Enstatit)}$$

Die Bildung von Enstatit erfolgt bei der Synthese immer nach dem Schema PE → KE → Enstatit. Ein direkter Übergang von Proto-Enstatit in Enstatit oder von ungestörtem Enstatit in Proto-Enstatit konnte nicht festgestellt werden.
Die vorstehend dargelegten experimentellen Befunde lassen sich strukturell am besten in Anlehnung an die Struktur-Analysen von W.Lindemann deuten. In diesem Zusammenhang werden erstmals vollständige Projektionen der Atomlagen von Klino-Enstatit und Proto-Enstatit auf (010) durchgeführt, sowie die Metall-Sauerstoff - Abstände berechnet. Es zeigt sich dabei, daß der jeweilige Strukturzustand vor allem durch das Metallatom, welches durch Ca^{2+} ersetzt werden kann (M_I), bezüglich seiner Lage und Koordination festgelegt wird.
Im weiteren wurde aus den strukturellen Gegebenheiten gefolgert, daß Ionen von d-Elementen an M_I die Enstatit-Struktur besonders begünstigen sollten. Diese Hypothese wurde an Hand des Einbaues von Ni^{2+} überprüft und die Untersuchung des Systems $Mg_2Si_2O_6$ - $MgNiSi_2O_6$ im gesamten Temperaturbereich durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß in der Tat ab 12,5 At % Ni^{2+} Enstatit die stabilste Pyroxenphase im gesamten Temperaturbereich bildet und nur die Punktlagen eines Metallatoms (M_I) mit Ni^{2+} besetzt werden. Eine Ausdehnung dieser Untersuchungen auf den Subsolidus-Bereich des Systems $Mg_2Si_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$ ergab, daß auch hier die Enstatit-Struktur durch Fe^{2+} begünstigt wird: synthetische Bronzite bleiben bis zur beginnenden Schmelze als rhombische Enstatitphase erhalten. Die von Bowen und Schairer aufgestellte Inversionskurve Enstatit/Klino-Enstatit muß in diesem Zusammenhang widerlegt werden. Eine erneute Untersuchung des gesamten Systems $Mg_2Si_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$ scheint dringend geboten.
Einige neu entwickelte Methoden zur Darstellung von Enstatiten, sowie von Fe^{2+} - haltigen Silikaten bei definierten O_2-Partialdrucken werden beschrieben.

A L L G E M E I N E R T E I L.

Das Magnesium-Metasilikat ist seit über fünfzig Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen:trotzdem gehen die Ansichten der jeweiligen Autoren über die Struktur und die Stabilitätsverhältnisse der einzelnen Phasen des $MgSiO_3$ auch heute noch recht weit auseinander.In jüngster Zeit haben M. Koltermann[1.) und K.H. Schüller[2.),sowie W. Krönert,H.E. Schwiete und A.Sukkow[3.) die vorhandene Literatur gesichtet und die experimentellen Befunde kritisch einander gegenübergestellt.
Von den vier Phasen der Zusammensetzung $MgSiO_3$ als Ergebnis der Untersuchungen von E.T. Allen,F.E. Wright und J.K. Clement[4.), erwies sich bald eine als in überschüssigem SiO_2 kristallisierter Olivin.Seit den grundlegenden Arbeiten von H.Haraldsen[5.) stehen heute im wesentlichen drei Modifikationen des $MgSiO_3$ zur Diskussion: Enstatit,Klino-Enstatit und Proto-Enstatit.
Enstatit ist dabei die in Erguß - und Tiefen-Gesteinen weit verbreitete rhombische Modifikation des Metasilikates,wobei jeweils ein Teil des Mg^{2+} durch Fe^{2+} ersetzt ist;da Klino-Enstatit,eine monokline Varietät,nur in Meteoriten gefunden wird - das Auftreten in Ergußgesteinen ist noch umstritten - besteht Einigkeit darüber,daß der rhombische Pyroxen die bei Raumtemperatur stabile Modifikation bildet.Eine Darstellung des Orthopyroxens ohne Zusatz von Flußmitteln und Anwendung von Druck ist jedoch noch nicht gelungen,während Klino-Enstatit,wie die Versuche von Ebelmen[6.),Haute-Feuille[7.)sowie Fouqué und Michel-Lévy[8.)zeigen,schon frühzeitig experimentell zugänglich war und überhaupt das bei Raumtemperatur "stabile" Endprodukt aller Synthesen darstellt.Demnach war die Darstellung von Klino-Enstatit praktisch allen Autoren,auch ohne Verwendung von Flußmitteln,möglich,so daß er manchmal als im gesamten Temperaturbereich gegenüber Enstatit und Proto-Enstatit als stabil angesehen wurde.
Proto-Enstatit,erstmals von H. Haraldsen[5.)aus Talk oberhalb 800°C synthetisiert,ist in natürlichen Vorkommen nicht bekannt,tritt jedoch häufig in keramischen Massen auf.
Der Festlegung der drei Modifikationen des $MgSiO_3$ folgten

bald eingehende Strukturuntersuchungen;dabei konnte die Struktur des Enstatits schon frühzeitig von B.E. Warren und D.J. Modell[9.] aufgeklärt werden.Nachfolgende Untersuchungen von A. Byström[10.], T. Ito[11.] und W. Lindemann[12.] führten im wesentlichen nur noch zu einer Verfeinerung der Parameterwerte unter Bestätigung der ursprünglich ermittelten Raumgruppe D_{2h}^{15} - Pbca.

Der bereits 1928 von B. Warren und W.L. Bragg[13.] veröffentlichte Strukturvorschlag für Diopsid ($CaMgSi_2O_6$), der im übrigen auch heute noch gültig ist,führte 1931 B. Warren und J. Biscoe[14.] zu dem Schluß,daß auch alle anderen monoklinen Pyroxene die gleiche Raumgruppe,nämlich C_{2h}^6 - C2/c haben müßten.Für Klino-Enstatit konnte diese Annahme nach späteren Untersuchungen von W. Lindemann[15.] und N. Morimoto,D.E.Appleman und H.T. Evans,jr.[16.] nicht bestätigt werden.Diese Bearbeiter kommen zur Raumgruppe C_{2h}^5 - $P2_{1/n}$ bzw. C_{2h}^5 - $P2_{1/c}$, geben jedoch voneinander stark abweichende Parameterwerte an.

Völlige Uneinigkeit herrscht noch über die Struktur des Proto-Enstatits,die von J.V. Smith(1959)[17.] nach einem hypothetischen Strukturvorschlag von L. Atlas(1952)[18.] als der rhombischen Raumgruppe D_{2h}^{14} - Pbcn zugehörig bestimmt wurde, während W. Lindemann[15.](1961) dafür nach Auswertung aller hkl-Reflexe *)(freundl.mündl.Mitteilung) die monokline Raumgruppe C_{2h}^5 - $P2_{1/n}$ angibt.

Ebenso umstritten sind die Stabilitätsbeziehungen der $MgSiO_3$-Modifikationen untereinander.

Sieht man von gewissen Variationen älterer Arbeiten ab,so stehen sich heute im wesentlichen zwei grundsätzlich verschiedene Auffassungen gegenüber.Die eine besagt,daß der bei Raumtemperatur stabile rhombische Enstatit oberhalb 1000°C in den bei hohen Temperaturen stabilen Proto-Enstatit übergehe;Klino-Enstatit sei demnach eine metastabile Tieftemperaturmodifikation,die sich aus Proto-Enstatit unterhalb 1000°C bei raschem Abkühlen bilde.Diese von W.R. Foster[19.] (1951) erstmals vertretene Ansicht wird im wesentlichen auch von L.Atlas[18.] J.F. Sarver und F.A. Hummel[20.] sowie F.R. Boyd und J.F. Schairer[21.] geteilt; F.R. Boyd und J.L. England[22.] geben neuerdings sogar ein echtes Stabilitätsfeld des Klino-Enstatits unterhalb 630°C an.

*) Siehe Tabellen im Experimentellen Teil !

W. Lindemann[15.] weist in seinen Arbeiten darauf hin, daß Klino-Enstatit die bei hohen Temperaturen allein stabile Phase bilde; Proto-Enstatit wandle sich bei 1400°C montrop in Klino-Enstatit um. Diese Meinung wird im wesentlichen auch von H. Haraldsen[5.], W. Eitel und H. Kedesdy[23.], E. Thilo[26.], sowie unter Vorbehalt auch von M. Koltermann[1.] vertreten. W. Büssem und C. Schusterius[24.] nehmen ebenfalls Proto-Enstatit als instabil gegenüber Klino-Enstatit an, halten Klino-Enstatit jedoch im gesamten Temperaturbereich für die stabile Modifikation sogar gegenüber Enstatit.
In einer Tabelle seien die von den jeweiligen Bearbeitern gefundenen Stabilitätsschemata noch einmal kurz zusammengefaßt. Im folgenden wird gezeigt werden, daß diese teilweise recht komplizierten Stabilitätsschemata einer einfacheren Betrachtungsweise Platz machen müssen, die auch eine Erklärung für die so unterschiedlichen Ergebnisse der bisherigen Bearbeiter bietet. Die logische Weiterführung dieses Schemas führt dann zur erstmaligen Synthese rhombischer Pyroxene, die chemisch und strukturell mit den in der Natur vorkommenden identisch sind. Dabei werden auch die strukturellen Zusammenhänge einer Klärung nähergebracht werden.

Die Stabilitätsschemata der Polymorphen des $MgSiO_3$.

(Die Modifikationen mit einem echten Stabilitätsfeld sind durch Unterstreichen gekennzeichnet; in Klammern ist das vom Autor jeweils verwendete Ausgangsmaterial angegeben.)

BOWEN, SCHAIRER (25)

Klino-Enstatit

⇅ 1140°C

Enstatit

(natürliche Enstatite und Bronzite)

THILO, ROGGE (26)

Klino-Enstatit

⇅ 1270°C

Proto-Enstatit

⇅ 900°C

Enstatit

(Enstatit/Bamle)

FOSTER (19)

Proto-Enstatit $\underset{< 700°C}{\rightleftharpoons}$ Klino-Enstatit

1260°C ↗ ↘ (?)

Enstatit

(Bronzit/North-Carolina)

SARVER, HUMMEL (20)

Enstatit $\underset{1042°C}{\rightleftharpoons}$ Proto-Enstatit

(Synthese/LiF) (?) ↖ ↗ 865°C

Klino-Enstatit

L. ATLAS (18)

Enstatit $\underset{\text{langsames Kühlen}}{\overset{985°C}{\rightleftharpoons}}$ Proto-Enstatit $\underset{\text{schnelles Kühlen}}{\overset{<985°C}{\rightleftharpoons}}$ Klino-Enstatit

(Enstatit/Bamle und Synthese/LiF) $< 985°C$

LINDEMANN (15)

Klino-Enstatit

1250°C ↗ ↘ 1400°C

Enstatit — Proto-Enstatit

(Enstatit/Filipstad) (Talk)

nach BOYD und ENGLAND (22)

Proto-Enstatit

⇅ ~1000°C

Enstatit

⇅ 630°C

Klino-Enstatit

(extrapoliert)

Die kristallographischen Daten der $MgSiO_3$-Modifikationen.

I. Enstatit:

a_o	b_o	c_o	β	Punktlagen/Atomkoordinaten	Raumgruppe	Literatur
18,20 Å	8,87 Å	5,20 Å	90°	xyz;$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$;1/2 + x,1/2-y,$\bar{z}$;		B.E.Warren u. D.J.Modell (1930)
18,23 Å	8,815Å	5,177Å	90°	1/2-x,1/2+y, z;	Pbca	Hess(1952)
18,23 Å	8,814Å	5,178Å	90°	x,1/2-y,1/2+z;1/2-x,$\bar{y}$,1/2+z;		Morimoto(1959)
18,211Å	8,810Å	5,203Å	90°	1/2+x,y,1/2-z; $\bar{x}$,1/2+y,1/2-z;		Lindemann(1961)

	M_I	M_{II}	Si_I	Si_{II}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}
x	0,125	0,125	0,035	0,275	0,061	0,065	0,065	0,310	0,311	0,190
y	0,334	-0,021	-0,342	0,158	-0,265	0,140	0,501	-0,350	0,003	-0,237
z	0,359	0,341	0,284	0,531	0,040	0,230	0,255	0,530	0,520	0,299

II. Klino-Enstatit:

a_o	b_o	c_o				
9,618 Å	8,818 Å	5,186 Å	108°21'	x,y,z;$\bar{x}$,$\bar{y}$,$\bar{z}$;$\bar{x}$,1/2+y,1/2-z;	C_{2h}^5	Kuno und Hess (1953)
9,620 Å	8,825 Å	5,188 Å	108°20'	x,1/2-y,1/2+z;	$P2_{1/c}$	Morimoto et al. (1960)

	M_I	M_{II}	Si_I	Si_{II}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}
x	0,242	0,247	0,457	0,053	0,362	0,124	0,377	0,137	0,395	0,105
y	0,986	0,347	0,658	0,661	0,156	0,159	0,498	0,518	0,775	0,813
z	0,193	0,220	0,294	0,264	0,320	0,112	0,298	0,103	0,101	0,051

9,612 Å 8,820 Å 5,201 Å 71°50' x,y,z;$\bar{x}$,$\bar{y}$,$\bar{z}$;1/2+x,1/2-y,1/2+z; 1/2-x,1/2+y,1/2-z; $P2_{1/n}$ Lindemann (1956)

	M_I	M_{II}	Si_I	Si_{II}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}
x	0,000	0,000	0,210	-0,210	0,399	-0,399	0,138	-0,138	0,164	-0,164
y	-0,310	0,091	0,410	0,410	0,405	0,405	0,250	0,250	0,490	0,490
z	0,247	0,253	0,220	0,280	0,129	0,371	0,341	0,159	0,000	0,500

III. Proto-Enstatit:

a_o	b_o	c_o	β	Punktlagen/Atomkoordinaten	Raumgruppe	Literatur
9,25 Å	8,92 Å	5,25 Å	90°		Pbc2	Atlas(Hypothese!)
9,25 Å	8,74 Å	5,32 Å	90°	x,y,z;$\bar{x}$,$\bar{y}$,$\bar{z}$;$\bar{x}$,y,1/2-z;1/2-x, 1/2-y,1/2+z;1/2+x,1/2-y,$\bar{z}$; 1/2+x,1/2+y,1/2-z;1/2-x,1/2+y, z;x,$\bar{y}$,1/2+z;	Pbcn	Smith (1959)

	M_I	M_{II}	Si	O_I	O_{II}	O_{III}
x	0,000	0,000	0,292	0,118	0,359	0,348
y	0,265	0,087*	0,091	0,097	0,259	0,000
z	0,250	0,250	0,07	0,07	0,07	0,32

9,681 Å	8,739Å	5,202Å	71°55'	x,y,z;$\bar{x}$,$\bar{y}$,$\bar{z}$;1/2+x,1/2-y,1/2+z; 1/2-x,1/2+y,1/2-z;	$P2_{1/n}$	Lindemann (1961)

	M_I	M_{II}	Si_I	Si_{II}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	O_{VI}
x	0,000	0,000	0,210	-0,210	0,400	-0,400	0,138	-0,138	-0,150	-0,150
y	-0,310	0,091	0,410	0,410	0,420	0,420	0,250	0,250	0,490	0,490
z	0,200	0,250	0,201	0,299	0,100	0,400	0,341	0,159	-0,050	-0,450

* Der Wert y=0,087 erklärt nicht die in der Arbeit angegebenen Projektionen;diese sind offensichtlich mit y=-0,087 ausgeführt.

I. Stabilitätsuntersuchungen an der reinen Phase $MgSiO_3$.

Die Festlegung der Stabilitätsbereiche einer definierten Verbindung erfordert in jedem Falle Untersuchungen an hochreinem Material, ohne Verwendung von Beimengungen; letztere führen oft zu entscheidenden Veränderungen der Stabilitätsverhältnisse überhaupt, oder zur Bildung neuer ähnlicher Verbindungen, die dann Anlaß geben zu Verwechslungen mit bereits bekannten Polymorphen.
Bei den nachfolgenden Sytemuntersuchungen wird noch gezeigt werden, daß bereits geringe Anteile an 2-wertigen d-Elementen, wie Ni^{2+} bzw. Fe^{2+}, entscheidende Veränderungen im Verhalten der Polymorphen des $MgSiO_3$ hervorrufen. Aus diesem Grunde können Untersuchungen an natürlichen Enstatiten immer nur Gültigkeit für Metasilikate dieser speziellen chemischen Zusammensetzung beanspruchen. Eine weitere entscheidende Fehlerquelle stellt das häufig als Flußmittel verwendete LiF bzw. NaF dar; letztere führen, wie M. Koltermann[1.] zeigen konnte, bei synthetischen Mischungen im Temperaturbereich um 900°C zur Bildung von Fluoranthophyllit. Nicht talkisierte Anthophyllite ergeben jedoch nach W. Lindemann[15.] beim Erhitzen auf etwa 800°C Enstatit. Andererseits führt Alkalifluorid aber auch zu entscheidenden Veränderungen im Stabilitätsverhalten der Metasilikate überhaupt. So ergibt eine Zugabe von wenigen % NaF eine Verschiebung der Stabilitätskurven um über 300°C. Aus diesem Grunde setzten auch N.L. Bowen und J.F. Schairer[25.] die Inversionstemperatur der bis etwa 1420°C stabilen Bronzite um 300°C zu tief an. Eingehend wird in dieser hervorragenden Arbeit auf das eigenartige Verhalten der Bronzite eingegangen. Natürliche Bronzite blieben demnach bis zur Schmelze unverändert als rhombische Phase erhalten; Zugabe von Alkalifluorid führte dann zur Umwandlung in Klino-Enstatit bereits bei 1120°C, obwohl im Bronzit-Bereich der Orthopyroxen die allein stabile Phase darstellt, wie im weiteren noch ausführlich gezeigt wird. Ebenso können zu kurze Haltezeiten zu falschen Ergebnissen führen, da oft die stabile Endphase bei Abbruch der Reaktion noch nicht erreicht ist. So gibt z.B. W. Foster[19.] in Tafel I seiner Arbeit an, daß aus natürlichem Material (Bronzit) gewon-

nener Klino-Enstatit bei 1100°C nach 1 h als Endprodukt Klino-Enstatit + Proto-Enstatit, nach 22 h jedoch nur Klino-Enstatit zeigte. Dieser Befund kann nur so gedeutet werden, daß unterschiedliche Reaktionszeiten zu unterschiedlichen Röntgendiagrammen führten.

Die Frage der einheitlichen und eindeutigen Konsistenz der verwendeten Ausgangssubstanzen ist ein weiteres Kriterium, das vielfach nicht genügend beachtet wurde. So wird von einigen Autoren, wie etwa E. Thilo und G. Rogge[26.] oder auch L. Atlas[18.] als Ausgangssubstanz ein Enstatit aus Bamle verwendet, der jedoch stark talkisiert ist und daher immer zur Bildung von Proto-Enstatit führt.

Es zeigt sich somit, daß Systemuntersuchungen unter Verwendung von Alkalifluorid oder von natrülichem Material bei den Magnesium-Metasilikaten nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen führen konnten. Daraus erklären sich auch die so unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen und Stabilitätsbereiche, die von den bisherigen zahlreichen Bearbeitern des Enstatit-Problems festgestellt wurden.

Erhitzt man eine Oxid-Mischung der Zusammensetzung $MgO \cdot SiO_2$ für 12 h auf 1300°C - 1400°C, so erhält man neben Olivin und Cristobalit hauptsächlich Proto-Enstatit. Mit fortschreitender Reaktionsdauer nimmt der Anteil an Proto-Enstatit unter weiterem Verbrauch von Olivin und Cristobalit zu. Bei Temperaturen über 1500°C ergibt sich vollkommen das gleiche Bild, nur ist die Bildungsgeschwindigkeit des Proto-Enstatits hier wesentlich größer, d.h. die Ausgangssubstanzen werden rascher umgesetzt. Das Röntgendiagramm einer abgeschreckten und unverriebenen Probe zeigt neben schwachen Olivin-Linien nur die für Proto-Enstatit charakteristischen Reflexe.

Unter dem Mikroskop zeigen solche Produkte neben etwas Olivin nur kleine monokline Proto-Enstatit-Kristalle, die in charakteristischer Weise von glasiger Phase umschlossen sind. Verreibt man die Probe, so findet man einen stetig steigenden Anteil an Klino-Enstatit.

Wird eine Probe für etwa 12 h bei 1530°C gehalten, so ist die Reaktion unter vollständigem Verbrauch von Olivin und SiO_2 beendet. Eine sofortige Röntgenaufnahme der unverriebenen Substanz ergibt neben Klino-Enstatit starke Proto-Enstatit-Reflexe;

kurzes Verreiben,oft auch nur Berührung mit einem Metallspatel, führt zu spontaner Umwandlung in Klino-Enstatit.Erneutes Einsetzen bei 1530°C führt nach Haltezeiten über 30 Minuten wieder zu gleichen Diagrammen mit konstantem Verhältnis der stärksten Reflexe,wie beim ersten Versuch.Diese Untersuchungen können mit ein und derselben Substanz beliebig oft mit dem gleichen Resultat wiederholt werden.Langsames Abkühlen führt dabei immer zu Klino-Enstatit.Es lag nun nahe,diese experimentellen Befunde genauer zu verfolgen.

A.) Die Klino-Enstatit - Proto-Enstatit - Relationen.

Der durch mehrwöchige Synthese zwischen 1500°C und 1050°C gewonnene Klino-Enstatit erwies sich dabei als vollkommen homogen.Seine optischen und röntgenographischen Daten sind identisch mit den in der Literatur angegebenen Werten.(Siehe Tabellen im Experimentellen Teil !)
Unterzieht man den vorstehend beschriebenen Klino-Enstatit der Thermoanalyse,so ergibt sich bei sofortiger röntgenographischer Untersuchung der unverriebenen Probe bis 1250°C keine Veränderung des für Klino-Enstatit charakteristischen Röntgendiagramms. Ab 1270°C treten die ersten Proto-Enstatit-Reflexe auf,deren Intensität dann mit steigender Temperatur stetig zunimmt. Das Intensitätsverhältnis der Proto-Enstatit und Klino-Enstatit - Linien erweist sich bei Haltezeiten über 30 Minuten als für die jeweils gewählte Temperatur konstant und als unabhängig von der Reaktionsdauer.Kurzes Verreiben führt dabei immer zu sofortiger Umwandlung des Proto-Enstatit-Anteils in Klino-Enstatit,so daß nach jedem Versuch das Ausgangsmaterial wieder zurückgewonnen und erneut der Thermoanalyse unterzogen werden kann.
In der nachfolgenden Tabelle sind für verschiedene Temperaturen die Intensitäten der stärksten Klino-Enstatit und Proto-Enstatit-Reflexe,jeweils bezogen auf den Klino-Enstatit-Reflex bei $2\theta_{FeK_\alpha} = 39{,}45^\circ$ angegeben,um die kontinuierliche Zunahme des Proto-Enstatit-Anteils zu demonstrieren.Die Haltezeiten betrugen dabei jeweils 12 h,da auch bei über mehrere Tage sich erstreckenden Versuchen eine weitere Bildung von Proto-Enstatit nicht festgestellt werden konnte.

$2\theta_{Fe_{K_\alpha}}$	$I/I_{max.}$	Phase	$I/I_{KE_{10}}$:	1140°	1220°	1250°	1270°	1300°
34,45	5	KE		5	5	5	5	5
34,85	2	PE		-	-	-	-	1
38,10	9	KE		9	9	9	9	9
39,03	7-8	PE		-	-	-	1	2
39,45	10	KE		10	10	10	10	10
41,65	3-4	PE		-	-	-	1	1
49,80	2	PE		-	-	-	1	1
54,55	5	KE		5	5	5	5	5
59,90	6-7	PE		-	-	-	1	2

$2\theta_{Fe_{K_\alpha}}$	$I/I_{max.}$	Phase	$I/I_{KE_{10}}$:	1350°	1480°	1500°	1530°
34,45	5	KE		5	5	5	5
34,85	2	PE		1	1-2	1-2	2-3
38,10	9	KE		9	9	9	9
39,03	7-8	PE		3	6	7	8
39,45	10	KE		10	10	10	10
41,65	3-4	PE		2	3	3-4	3-4
49,80	2	PE		1	1-2	1-2	2
54,55	5	KE		5	5	5	5
59,90	6-7	PE		3	6	6-7	7

Wie aus vorstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, zeigt das Röntgendiagramm bei 1530°C etwa gleiche Anteile von Klino-Enstatit und Proto-Enstatit. Eine teilweise Bildung von Klino-Enstatit aus Proto-Enstatit während des Abschreckvorganges kann zwar mit Sicherheit nicht ausgeschlossen werden - hier sind noch Hochtemperaturaufnahmen erforderlich, die eine Verfolgung der Phasenverhältnisse über längere Zeiträume und bis zu Temperaturen von über 1500°C gewährleisten+) - doch spricht die ab 1260°C mit steigender Temperatur erfolgende kontinuierliche Zunahme des Proto-Enstatits-Anteils gegen das Vorliegen eines definierten Umwandlungspunktes von Klino-Enstatit in Proto-Enstatit, da in diesem Falle zumindest ein annähernd konstantes Verhältnis von Proto-Enstatit zu Klino-Enstatit oberhalb 1260°C zu erwarten wäre. Das temperaturabhängige und von der Reaktionsdauer (30 min - 4 Tage) praktisch nicht beeinflußte Konzentrationsverhältnis von Proto-Enstatit zu Klino-Enstatit deutet vielmehr auf das Vorliegen eines chemischen Gleichgewichtes hin. Dabei bleibe dahingestellt, ob die im Gleichgewicht befindlichen Phasen einheitliche chemische Zusammensetzung aufweisen und sich nur in ihrem Energieinhalt unterscheiden, oder ob ein echtes Zweiphasengebiet chemisch - wenn auch nur geringfügig - verschiedener Verbindungen gegeben ist, etwa im Sinne eines kleinen SiO_2 Über- bzw. Unterschusses; auch soll vorerst nicht entschieden werden, inwieweit und ab welcher Temperatur das Gleichgewicht ganz auf die Seite des Proto-Enstatits verschoben ist.
Die Annahme für das Vorliegen eines Gleichgewichtszustandes wird auch dadurch gestützt, daß bei konstanter Temperatur gleiche Röntgendiagramme erhalten werden, unabhängig davon, ob von reinem Klino-Enstatit oder von (stabilisiertem) Proto-Enstatit ausgegangen wird, wobei natürlich im letzteren Fall bei Abbruch der Reaktion die stabilisierenden Anteile vollständig verbraucht sein müssen. Ein spezieller Einfluß der Korngröße auf das Konzentrationsverhältnis von Klino-Enstatit zu Proto-Enstatit konnte nicht festgestellt werden, da feinkörnige bzw. vermahlene und grobkörnigere Klino-Enstatite keine Unterschiede im Konzentrationsverhältnis ergaben.

+) nach dem jetzigen Stand der Technik sind einwandfreie Hochtemperaturaufnahmen dieser Art noch nicht möglich.

Besonders sei darauf hingewiesen, daß der im folgenden immer verwendete Begriff des Gleichgewichtes nur den vorstehend beschriebenen Befund bestimmter temperaturabhängiger Konzentrationsverhältnisse von Proto-Enstatit zu Klino-Enstatit in der abgeschreckten Probe beinhalten soll, ohne daß zunächst entschieden werden kann, ob es sich um einen echten Gleichgewichtszustand oberhalb 1260°C handelt - viele Anhaltspunkte sprechen dafür - oder ob unter Umständen der Abschreckvorgang an sich zu einem vorgetäuschten Gleichgewichtszustand führen könnte. Unabhängig davon fordert jedoch auch das Vorliegen eines echten Gleichgewichtes, daß Proto-Enstatit als für die zumindest unmittelbar am Schmelzpunkt allein stabile Phase angesehen werden muß. Die von W. Lindemann[15.] als monotrop angesehene Umwandlung von Proto-Enstatit in Klino-Enstatit ist damit für die reine Phase $MgSiO_3$ in jedem Falle widerlegt.

Leider ist es nicht möglich, die Versuche bis zur Temperatur der beginnenden Schmelze auszudehnen, da oberhalb 1530°C zunehmende Sinterung eine Röntgenaufnahme ohne vorherige mechanische Zerkleinerung der Probe unmöglich macht; bei mechanischer Beanspruchung erfolgt jedoch spontane Bildung von Klino-Enstatit bzw. augenblickliche Einstellung des bei Raumtemperatur herrschenden Gleichgewichtszustandes, der ganz auf der Seite des Klino-Enstatits liegt.

Substanzen, die die Gleichgewichtseinstellung behindern, führen zu Verfälschungen der Versuchsergebnisse. Besonders zu erwähnen sind hier überschüssiges SiO_2 und Glasphase. In beiden Fällen wird Proto-Enstatit stabilisiert; da die bei der Synthese primär entstehende Phase immer Proto-Enstatit ist, wird bei Gegenwart von überschüssigem SiO_2 bzw. von Glasphase in jedem Falle ein Stabilitätsfeld dieser Modifikation vorgetäuscht, selbst wenn im untersuchten Bereich Klino-Enstatit oder auch Enstatit allein stabil wäre. Wie im späteren noch gezeigt wird, ergeben Proben, die bei Raumtemperatur ein reines Klino-Enstatit-Diagramm aufweisen, bei Gegenwart auch nur geringer Anteile von Glasphase oder überschüssigem SiO_2, bereits ab etwa 1200°C deutliche Proto-Enstatit-Bildung; die Stabilisierung des Proto-Enstatits führt dann bereits bei 1300°C zu Diagrammen, die praktisch ausschließlich Proto-Enstatit-Reflexe zeigen, obwohl bei Abwesenheit stabilisierender Substanz nur wenig Proto-Enstatit nachgewiesen werden kann.

Wie optische Untersuchungen zeigen, erfolgt die Stabilisierung durch ein Umschließen des Kristalls mit Glasphase[+]; die damit verbundene Veränderung der Oberflächenenergien führt vermutlich zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie für den Übergang von Proto-Enstatit in Klino-Enstatit. Erst oberhalb 1400°C kommt es dann zur Bildung größerer Cristobalit-Kristalle unter vollständiger Entglasung. Dieser Vorgang ist mit einem deutlichen Ansteigen der Brechungsindizes der Pyroxenphase verbunden. Mit Wegfall der stabilisierenden Phasen kommt es dann zur Einstellung der für 1400°C geltenden Gleichgewichtslage. Eine sofortige Röntgenaufnahme der abgeschreckten und unverriebenen Probe ergibt auch dieses Bild. Offenbar wurde von praktisch allen Autoren die Probe bei der Vorbereitung zur Röntgenaufnahme verrieben, oder nicht unmittelbar nach dem Abschreckvorgang aufgenommen; in beiden Fällen wird dann nur noch Klino-Enstatit gefunden. Auf diese Weise kommt es zur irrigen Postulierung eines Stabilitätsfeldes des Klino-Enstatits oberhalb 1400°C, einer Auffassung, die z.B. von M. Koltermann[1.] vertreten wird. An Hand einer tabellarischen Übersicht soll nun wieder dargestellt werden, wie stark die Ergebnisse, einmal durch zu kurze Haltezeiten, zum anderen durch Vorliegen stabilisierender Phasen verfälscht werden. Erst bei Wegfall der Glasphase nach mehrtägigen Haltezeiten bei Temperaturen von 1350°C bis 1530°C kann sich das Klino-Enstatit - Proto-Enstatit - Gleichgewicht einstellen. Temperaturen unter 1400°C erfordern mehrwöchige Haltezeiten neben mehrfacher mechanischer Durchmischung der Probe. In diesem Zusammenhang ist es auch einzusehen, daß unter keinen Umständen Flußmittel, wie z.B. NaF oder LiF bei den hier behandelten Phasenuntersuchungen verwendet werden dürfen, da sie, abgesehen von dem oft recht beachtlichen Einfluß der Fremdionen, schon allein durch begünstigte Bildung von Glasphase das Auftreten von Proto-Enstatit stark fördern.

Als Ausgangsprodukt für die nachfolgend dargestellte Auswahl von Experimenten diente eine Oxid-Mischung der Zusammensetzung $MgO \cdot SiO_2$. Die Intensitäten sind dabei immer auf $I_{2\theta FeK_\alpha}\,39{,}45 = 10$ bezogen. Die Proben 51α, 51β und 51ϵ mußten infolge starker Sinterung vor der Aufnahme kurz verrieben werden.

Aus der nachstehenden tabellarischen Zusammenstellung ersieht man, daß, so lange als noch reaktionsfähige oder stabilisierende

[+] Unter Glasphase sollen im folgenden allgemein glasige Reaktions- oder Ausgangsprodukte, sowie überschüssiges SiO_2 verstanden werden.

Probe	51α	51β	51ε = 51β	51e = 51ε	51b = 51ε	51e = 51b,	51g = 51e	51h = 51g	Phase
Zeit	t=12h	12h	24h	6h	5 min.	6h	1 min.	6h	
Temp.	T=1350°	1360°	1460°	1500°	verrieb.	1510°	verrieb.	1530°C	
$2\theta_{K\alpha}$	I/I_{KE10}	"	"	"	"	"	"	"	
27,70	30	20	8-9	4	4	-	-	-	Crist.
28,90	15	12	8-9	3	3	-	-	-	Olivin
34,40	5	5	5	5	5	5	5	5	KE
34,85	7	10	8	8	-	1-2	-	2-3	PE
35,60	44	44	36	41	9	14	9	15	KE+PE
38,10	9	9	9	9	9	9	9	9	KE
39,03	12	14	12	13	1	7	-	7	PE
39,45	10	10	10	10	10	10	10	10	KE
41,15	11	8-9	2-3	1-2	1	-	-	-	Olivin
41,65	8	10	8-9	8-9	1	3-4	-	3-4	PE
49,75	7	7-8	7	8	1	nicht weiter-	-	nicht weiter	PE
50,65	5	4	1	1	1	verf.	-	verf.	Olivin
53,35	4	2	1	-	-		nicht weiter verf.		Olivin
54,55	5	5	5	5	5				KE
58,70 59,00	12	18	12	12	1				PE
67,40	8	10	nicht weiter verf.	2	-				PE
68,75	6	7		6	-				PE
74,25	6	6		6	6				KE

Substanz vorhanden ist,selbst bei langen Reaktionszeiten,ein alleiniges Stabilitätsfeld von Proto-Enstatit im gesamten Bereich vorgetäuscht wird,in dem überhaupt noch die Umsetzung zu Metasilikaten führt.Dazu kommt,daß auf einer Filmaufnahme die schwachen Klino-Enstatit-Reflexe überhaupt nicht eindeutig zu identifizieren sind,wie nachstehende Aufnahme der Probe 51/3 zeigt:

Bedenkt man,daß der Anteil an Klino-Enstatit vorwiegend durch Verreiben der Probe vor der Aufnahme entstanden sein dürfte, so könnte eine Hochtemperaturaufnahme auch dann nur Proto-Enstatit gezeigt haben,wenn in diesem Bereich Klino-Enstatit oder gar Enstatit die stabile Phase darstellte.Bis Probe 51a dürfte sich das Bild dabei kaum geändert haben.
Der Einwand der etwaigen metastabilen Bildung des Klino-Enstatits wird im weiteren noch ausführlich behandelt werden.
Zunächst seien einige Goniometeraufnahmen+) wiedergegeben;sie zeigen Proben mit und ohne stabilisierende Ausgangssubstanz, die für jeweils 6h bei 1510°C bzw. 1500°C gehalten und anschließend abgeschreckt wurden.

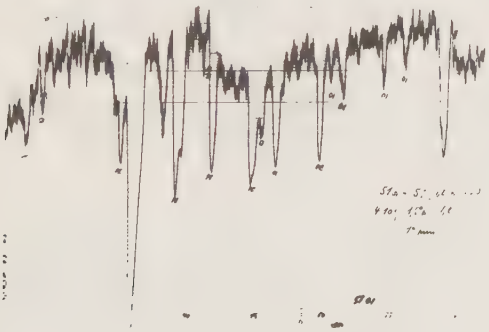


Bild 1 Goniometeraufnahme der Probe 51a (6 h bei 1510°C, stabilisierende Ausgangsphase ist noch vorhanden).

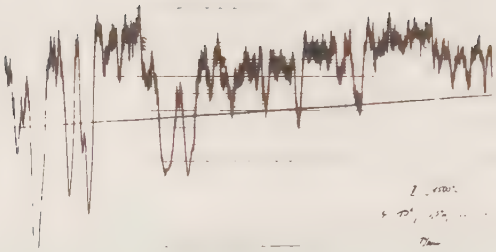


Bild 2 Goniometeraufnahme eines reinen Klino-Enstatits,der für 6h bei 1500°C gehalten wurde; (stabilisierende oder reaktionsfähige Phasen sind nicht vorhanden;die Aufnahme zeigt etwa gleiche Anteile an Proto-Enstatit und Klino-Enstatit.)

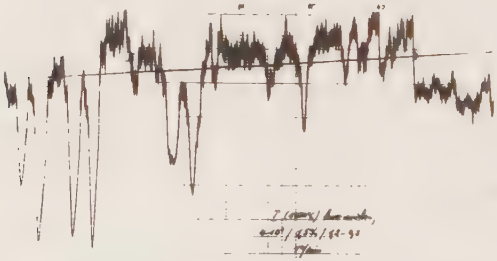


Bild 3 Goniometeraufnahme der gleichen Substanz wie in Bild 2, jedoch kurz - etwa 30 sec - verrieben;es handelt sich nun um ein reines Klino-Enstatit-Diagramm.

+) Bei allen Zählrohr-Goniometeraufnahmen wurde $Fe_{K\alpha}$-Strahlung verwendet;die abgebildeten Übersichtsaufnahmen wurden mit einer Geschwindigkeit von 1°/min. durchgefahren.Proben,die nicht-stabilisierten Proto-Enstatit enthalten,dürfen vor der Aufnahme mechanisch nicht beansprucht werden;die Aufnahme erfolgt unmittelbar nach dem Abschreckvorgang.

B.) Der Einfluß von Ni^{2+} bzw. Fe^{2+} auf das Klino-Enstatit/Proto-Enstatit - Gleichgewicht.

Bei der Synthese Ni^{2+} bzw. Fe^{2+} - haltiger Pyroxene tritt als erste Phase zunächst wieder Proto-Enstatit auf.Dieser reagiert zwar rasch zu Klino-Enstatit weiter,wird jedoch ebenfalls stabilisiert,solange noch unumgesetzte Ausgangssubstanz bzw. Glasphase vorhanden sind.Bei der reinen Klino-Enstatit-Phase stehen jedoch selbst bei nur 2,5 Mol % $NiSiO_3$ bzw. $FeSiO_3$ erst ab 1470°C nachweisbare Mengen an Proto-Enstatit im Gleichgewicht mit Klino-Enstatit.Weiterer Zusatz von Fe^{2+} bzw. Ni^{2+} führt zu vollständigem Verschwinden des Proto-Enstatits,so daß nur noch Klino-Enstatit gefunden wird.Dieses Verhalten erklärt,warum z.B. W. Lindemann[15.], sowie N.L. Bowen und J.F. Schairer[25.], die von natürlichem,Fe^{2+} - haltigem Material ausgingen,niemals Proto-Enstatit nachweisen konnten;in diesem Fall stellt nämlich tatsächlich Klino-Enstatit die stabile Hochtemperaturmodifikation dar.Nachstehende Tabelle veranschaulicht diese Befunde an Hand des Einbaus von Ni^{2+}.Die Intensitäten sind dabei immer auf $I_{2\theta FeK_\alpha}39{,}45 = 10$ bezogen.

	Synthese	24β		Aγ		
$2\theta_{FeK_\alpha}$	$Mg_{1,9}Ni_{0,1}Si_2O_6$ 12h/1450°C	KE/$Mg_{1,95}Ni_{0,05}Si_2O_6$ 1420°C	1470°C	KE/$Mg_{1,9}Ni_{0,1}Si_2O_6$ 1450°C	1500°C	Phase
27,70	18	-	-	-	-	Cristob.
28,90	15	-	-	-	-	Olivin
34,40	5	5	5	5	5	KE
34,85	9	-	-	-	-	PE
35,60	67	9	9	9	9	KE+PE
38,10	9	9	9	9	9	KE
39,00	25	-	1-2	-	1	PE
39,45	10	10	10	10	10	KE
41,15	9	-	-	-	-	Olivin
49,75	15	-	-	-	-	PE

C.) Die Frage der metastabilen Bildung von Klino-Enstatit.

Konnte vorstehend gezeigt werden, daß der monotrope Übergang von Proto-Enstatit in Klino-Enstatit nur bei Anwesenheit von Fe^{2+} bzw. Ni^{2+} beobachtet wird, an der reinen Phase $MgSiO_3$ jedoch reversibel verläuft, so ist es nun notwendig, die Frage der etwaigen metastabilen Bildung des Klino-Enstatits aus Proto-Enstatit zu diskutieren. Da sich bei Raumtemperatur Proto-Enstatit spontan in Klino-Enstatit umwandelt, jedoch Enstatit die stabilste Phase darstellt, steht Klino-Enstatit energetisch sicherlich zwischen Enstatit und Proto-Enstatit, bildet also bei Raumtemperatur eine metastabile Modifikation.
W. Foster[19.], L. Atlas[18.], sowie J.F. Sarver und F.A. Hummel[20.] vertreten nun die Ansicht, daß sich Klino-Enstatit metastabil aus Proto-Enstatit unterhalb 900°C bilde, darüber jedoch Proto-Enstatit direkt in Enstatit übergehe, soweit eben letzterer noch thermisch stabil ist. Ein direkter Übergang von Klino-Enstatit in Enstatit sei im allgemeinen nicht möglich. Zur Stützung dieser Stabilitätsbeziehungen werden die Strukturuntersuchungen von J.V. Smith[17.] herangezogen, nach denen der rhombische Proto-Enstatit dem rhombischen Enstatit näher steht als dem Klino-Enstatit. Proto-Enstatit nimmt demnach strukturell eine Zwischenstellung ein und kann sich entweder in den metastabilen Klino-Enstatit, oder bei langsamer Abkühlung unter noch größerem Energiegewinn in den stabilen Enstatit umwandeln, etwa nach folgendem Schema:

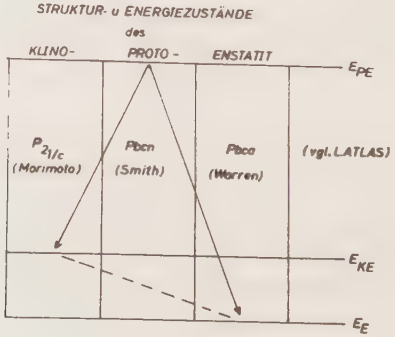


Bild 4

Aus der Skizze ergibt sich,daß beim Übergang PE - KE - Enstatit, wie L. Atlas[18.] in seiner Arbeit ausführlich darlegt,nacheinander die Strukturzustände PE - KE - PE - Enstatit durchlaufen würden; demnach wäre ein solcher Übergang bei konstanter Temperatur thermodynamisch nicht möglich.
Gelingt es nun aber zu beweisen,daß oberhalb 900°C bei konstanter Temperatur T ein Übergang PE - KE - Enstatit möglich ist, läßt sich vor allem dann optisch der allmähliche Übergang des monoklinen Klino-Enstatit in Enstatit unter Verschwinden der Zwillingslamellen zeigen,so ergeben sich a priori folgende Tatsachen:

1.) Klino-Enstatit steht energiemäßig zwischen Proto-Enstatit und Enstatit.
2.) Die rhombische Phase des Enstatits bildet sich direkt aus der monoklinen Klino-Enstatit-Phase;damit muß die Struktur des Klino-Enstatits der des Enstatits näher stehen,als die des Proto-Enstatits.
3.) Klino-Enstatit ist nicht nur unter 900°C,sondern auch oberhalb dieser Temperatur relativ stabiler als Proto-Enstatit.
4.) Führt man der stabilen Phase Enstatit Energie zu, z.B. in Form von Wärme oder Druck,so kann bei einer Phasenänderung die daraus primär entstehende Modifikation immer nur Klino-Enstatit,niemals jedoch Proto-Enstatit sein.

Die Schwierigkeit besteht nun darin,eine Metasilikat-Zusammensetzung zu finden,die eine möglichst hohe thermische Stabilität des Enstatits zeigt,damit hohe Reaktionstemperaturen einen Übergang in die stabile Endphase innerhalb endlicher Zeiten gewährleisten.Nachfolgend besprochene Systemuntersuchungen führten zum Auffinden solcher Metasilikate.Ein Enstatit der Zusammensetzung $Mg_{1,55}Ni_{0,15}Fe_{0,3}Si_2O_6$ ist bis 1430°C als rhombische Phase stabil.Bei Synthesen oberhalb 1430°C erhält man Klino-Enstatit,unter 1430°C Enstatit.Diese hohe Temperaturstabilität erschien nun zur Untersuchung der einzelnen Reaktionsstufen, die einmal bei der Synthese,zum anderen bei der thermischen Zersetzung,durchlaufen werden,hervorragend geeignet.Dabei wurde eine Oxid-Mischung der Zusammensetzung $Mg_{1,55}Ni_{0,15}Fe_{0,3}Si_2O_6$ bei 1410°C - 1420°C eingesetzt und nach bestimmten Zeiten der

röntgenographischen und optischen Analyse unterzogen.Es erweist sich dabei als gleichgültig,ob von einer Oxid-Mischung oder einem Glas entsprechender Zusammensetzung ausgegangen wird. Nach etwa 5 Minuten zeigen sich starke Proto-Enstatit-Reflexe neben Olivin,Quarz und MgO,wie folgende Tabelle zeigt:

$2\theta_{FeK_\alpha}$	Phase	I/I_{max}	$2\theta_{FeK_\alpha}$	Phase	I/I_{max}	$2\theta_{FeK_\alpha}$	Phase	I/I_{max}
33,85	Quarz	10	44,75	PE	2	58,80	PE	4
34,90	PE	2	45,35	01	9	67,45	01	6
35,65	PE	8	46,50	01	7-8	70,90	01	1
38,30	01	1-2	49,80	PE	9	72,45	PE	3
39,00	PE	4	50,55	01	5	73,70	01	3
41,00	01	4-5	51,10	01	4	74,10	01	2
41,60	PE	1-2	55,10	MgO	3			

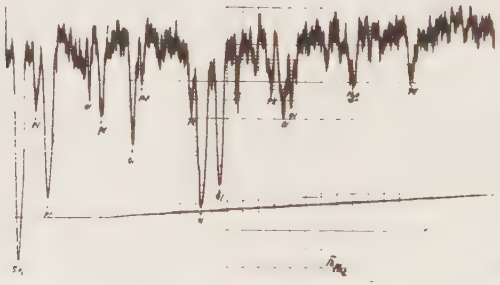


Bild 5 (Goniometeraufnahme der untersuchten Probe nach 5 min. Reaktion bei 1410°C - 1420°C).

Klino-Enstatit ist weder optisch noch röntgenographisch nachweisbar. Nach 15 Minuten ist die gesamte Olivinphase verschwunden,die Proto-Enstatit-Phase ist schon überwiegend in Klino-Enstatit übergegangen,der nach (100) teilweise polysynthetisch verzwillingt ist.In Spuren ist noch SiO_2 bzw. Glasphase vorhanden.

$2\theta_{FeK_\alpha}$	Phase	I/I_{max}	$2\theta_{FeK_\alpha}$	Phase	I/I_{max}
33,85	SiO_2	1-2	41,60	PE	2
34,30	KE	2	46,40	KE	6
34,80	PE	1-2	49,70	PE	1-2
35,55	KE+PE	10	52,05	KE	1-2
38,05	KE	8	54,45	KE	5
39,00	PE	2-3			
39,40	KE	9			

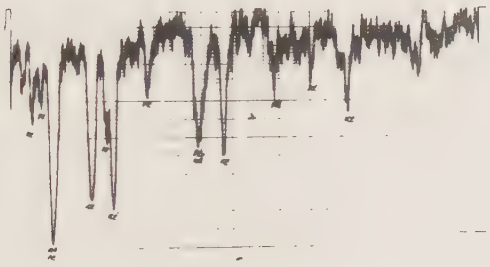


Bild 6/7 (Goniometeraufnahme der untersuchten Probe nach 15 min. Reaktion bei 1410°C - 1420°C).

Nach weiteren 30 Minuten ist Proto-Enstatit nicht mehr nachweisbar;es handelt sich nun um ein reines Klino-Enstatit-Diagramm;Proto-Enstatit-Reflexe treten nicht mehr auf.Beginnender Übergang in Enstatit ist allerdings schon schwach angedeutet.

$2\theta_{FeK_\alpha}$	Phase	I/I_{max}	$2\theta_{FeK_\alpha}$	Phase	I/I_{max}
34,30	KE	3	44,80 }	KE	6
35,60	KE	9	45,10 }		
38,05	KE	8	46,50	KE	6
39,00	PE	-	52,05	KE	2
39,40	KE	10	54,45	KE	4

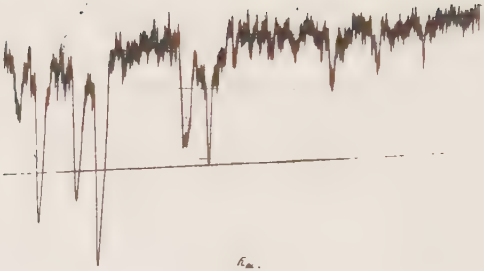


Bild 8 (Goniometeraufnahme der untersuchten Probe nach 45 min. Reaktion bei 1410°C - 1420°C).

Nach Bildung des Klino-Enstatits erfolgt der Übergang zur Enstatit-Phase kontinuierlich innerhalb mehrerer Stunden;er läßt sich besonders schön optisch verfolgen.Dabei verschwinden an den einzelnen Kristallen die Zwillingslamellen und gehen in charakteristische Streiffiguren über,die die ursprünglichen Verwachsungsebenen markieren.Oft erkennt man Kristalle,die Übergangszustände von Zwillingslamellierung zur Streifung aufweisen.Mitunter zeigen Kristalle noch deutliche Zwillingslamellierung,löschen aber schon gerade aus.Nach längerem Tempern ist jedoch immer nur eine charakteristische Streifung //c erkennbar.Im Röntgendiagramm ist der Übergang Klino-Enstatit-Enstatit ebenfalls zu verfolgen,doch ist er weniger eindeutig, da praktisch alle starken Klino-Enstatit-Linien mit Enstatit-Linien zusammenfallen.Die Diagramme zeigen zunächst eine charakteristische Verstärkung der Reflexe bei $2\theta = 35{,}60^{\circ}$ und $39{,}40^{\circ}$, sowie eine Schwächung der Reflexe bei $2\theta = 34{,}30^{\circ}$ und $2\theta = 38{,}05^{\circ}$. Nach 30 h erhält man ein reines Enstatitdiagramm, wie es unter Fe_{11}* im Experimentellen Teil wiedergegeben ist. Unterzieht man nun den so gewonnenen Enstatit der Themoanalyse, so wandelt er sich oberhalb 1430°C in Klino-Enstatit um,der seinerseits wieder unterhalb 1430°C in Enstatit umgebildet werden kann.Der energiereichere Zustand des Proto-Enstatits wird nicht mehr erreicht;nur bei Abwesenheit von Fe^{2+} oder Ni^{2+} reicht die thermische Energie aus,auch diese energiereichste

Pyroxenphase zu bilden.

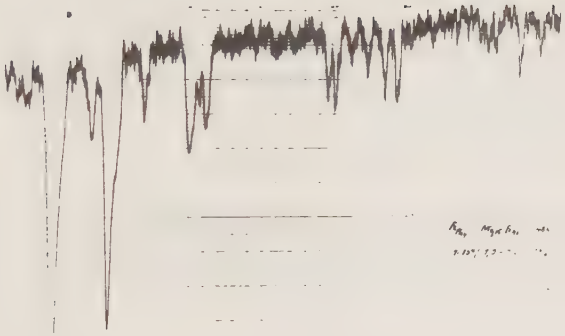


Bild 9 (Goniometeraufnahme der untersuchten Probe nach 12 h Reaktionszeit.)

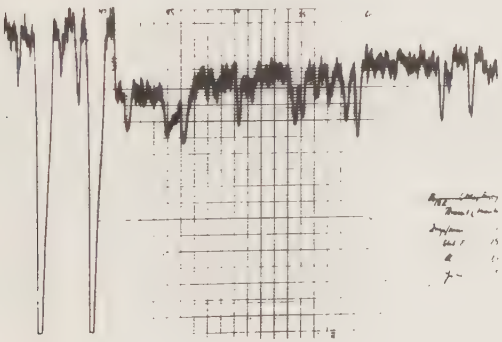


Bild 10 (Vergleichsaufnahme eines natürlichen Bronzites aus Kraubath.)

An Hand dieser Ergebnisse sind die Annahmen von W. Foster[19.], L. Atlas[18.] usw. eindeutig widerlegt. Sieht man davon ab, daß alle Substanzen, die das charakteristische Proto-Enstatit-Diagramm zeigen, optisch nur Kristalle monokliner Symmetrie enthalten, so sprechen auch die obigen Befunde gegen den Strukturvorschlag von J.V. Smith[17.]. Im folgenden soll nun eine strukturelle Deutung der experimentellen Befunde gegeben werden. Im Anschluß daran wird das System $MgSiO_3$ - $MgNiSi_2O_6$ als Modellfall für den Einbau eines 2-wertigen d-Elementes in Mg^{2+}-Metasilikate untersucht werden.

II. Die Stabilitätsbereiche der $MgSiO_3$-Modifikationen Enstatit, Klino-Enstatit und Proto-Enstatit unter besonderer Berücksichtigung struktureller Fragen.

Wie gezeigt wurde sind bei Metasilikaten folgende Übergänge möglich:

Proto-Enstatit — ab 1260°C im Gleichgewicht — Klino-Enstatit — Enstatit

bei Abwesenheit von Fe^{2+} bzw. Ni^{2+}

beim reinen $MgSiO_3$

Die Umwandlungstemperaturen für das reine $MgSiO_3$ werden noch bei der folgenden Systemuntersuchung festgelegt werden. Eine strukturelle Behandlung des Fragenkomplexes muß im Einklang stehen mit folgenden experimentell gefundenen Tatsachen:

1.) Proto-Enstatit ist dem Klino-Enstatit sehr ähnlich; nur so erklärt sich die außerordentlich rasche Umwandlung der beiden Phasen ineinander, bzw. die rasche Verschiebung der Gleichgewichtslage bei Zuführung thermischer Energie.

2.) Die niedrige Aktivierungsenergie für die Umwandlung von Proto-Enstatit in Klino-Enstatit deutet darauf hin, daß dabei nur wenige Atome ihre Lage ändern sollten.

3.) Werden die Energieniveaus der einzelnen $MgSiO_3$ - Modifikationen bei der Bildung von Enstatit durchlaufen, so bildet sich immer zuerst der energiereiche Proto-Enstatit, dann der energieärmere Klino-Enstatit, der dann erst langsam unter Verbrauch hoher Aktivierungsenergien in den Orthopyroxen übergeht. Also sollte auf Grund des Experimentes erwartet werden:
Proto-Enstatit unterscheidet sich wesentlich stärker von Enstatit als von Klino-Enstatit. Die hohen Aktivierungsenergien für den Übergang KE ⟶ E deuten darauf hin, daß beträchtliche Platzänderungsvorgänge ablaufen müssen.

Die Struktur des Enstatits ist, wie anfangs erläutert, geklärt und mehrfach bestätigt worden. Für die Strukturen des Klino-Enstatits und Proto-Enstatits dagegen stehen uns jeweils zwei Vorschläge zur Verfügung. Eine Struktur darf im allgemeinen als richtig angenommen werden, wenn der R-Wert klein ist und sich die experimentellen Befunde deuten lassen; in jedem Fall wird der richtige Strukturvorschlag den experimentellen Ergebnissen besser entsprechen. Die von J.V. Smith[17.] gefundene rhombische Raumgruppe Pbcn für Proto-Enstatit ist an sich schon dadurch widerlegt, daß Proto-Enstatit optisch monokline Symmetrie zeigt und der Autor Reflexe angibt, die bei der Raumgruppe Pbcn ausgelöscht sein müßten, wie (120) und (320), doch soll der Vollständigkeit halber auch dieser Vorschlag diskutiert werden. Bei den vorliegenden Strukturvorschlägen sind vor allem die verschiedenen Lagen der Metallatome für die jeweilige Modifikation charakteristisch; aus diesem Grunde ist in den folgenden Schemata eine alleinige Betrachtung der Lage der Metallatome gerechtfertigt. Die Projektion erfolgt dabei auf (100) in Richtung a^* und auf (010).

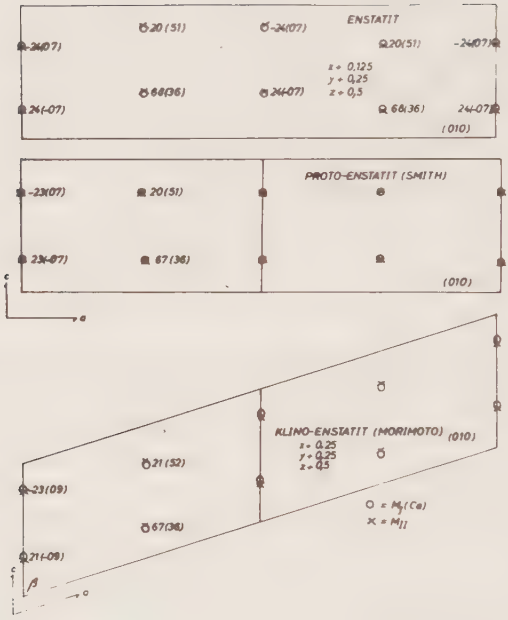


Bild 11 Projektion der Metallatome auf (010), ausgeführt nach den Parameterwerten von Lindemann+) für Enstatit, Smith für Proto-Enstatit und Morimoto, Appleman und Evans für Klino-Enstatit; bei Enstatit wurde der Koordinatenursprung um x - 0,125, y - 0,25 und z - 0,5 u. z-0,5 verschoben, bei Klino-Enstatit um x - 0,25 und y - 0,25. Die Aufstellung erfolgte bei letzterem mit $\beta = 72^{\circ}$. Die in der Projektion angegebenen Zahlenwerte bedeuten jeweils y · b_o.

+) Die von Lindemann angegebenen Parameterwerte für Enstatit unterscheiden sich nur unwesentlich von denen, die Warren und Modell angeben.

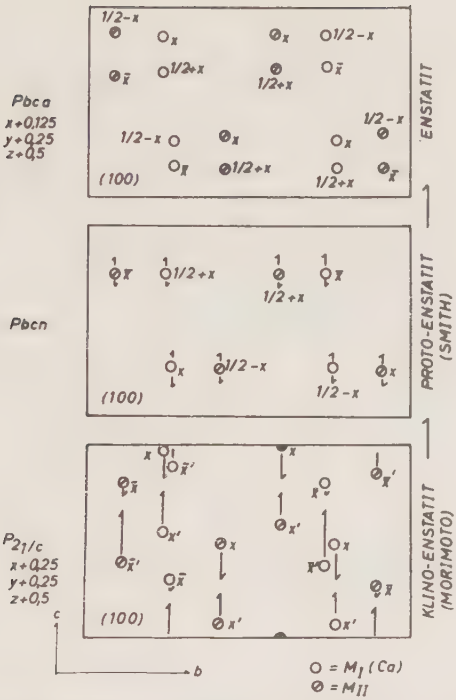


Bild 12 Projektion der Strukturen von Bild 11 auf (100) in Richtung a*; die Pfeile deuten die beim jeweiligen Phasenübergang vor sich gehenden Verschiebungen der Metallatome an.Verschiebung des Koordinatenursprungs und Aufstellung erfolgte wie in Bild 11.

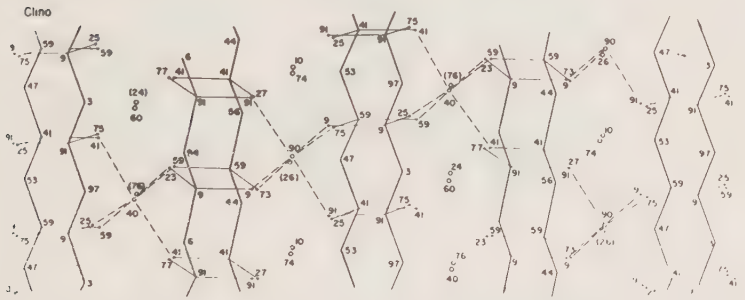


Bild 13 Vollständige Projektion des Klino-Enstatits auf (010) nach N. Morimoto, W.L. Brown und J.V. Smith.

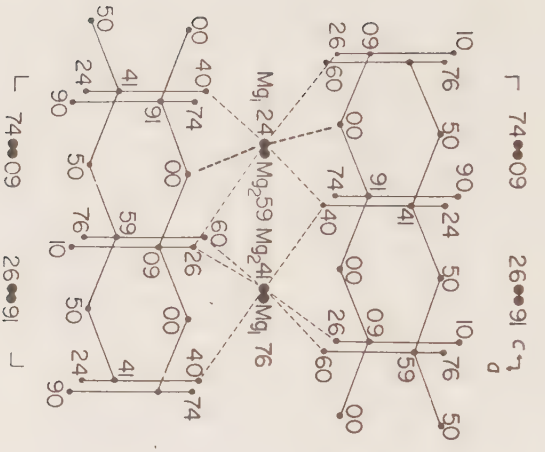


Bild 14 Vollständige Projektion des Proto-Enstatits auf (010) nach J.V. Smith.

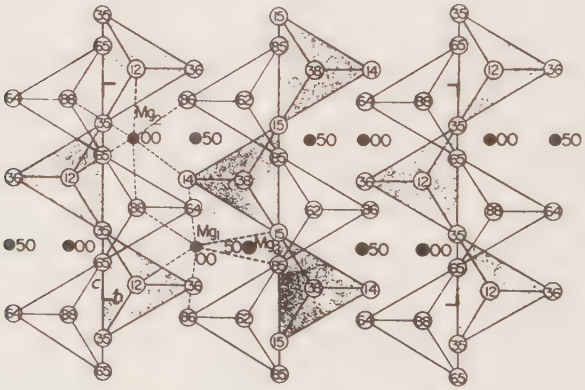


Bild 15 Vollständige Projektion des Proto-Enstatits auf (100) nach J.V. Smith.

Betrachtet man die Lage der Metallatome M_I und M_{II} in der Klino-Enstatit-Struktur von N. Morimoto,D.E. Appleman und H.T. Evans jr.[16.] in Relation zur Lage der Metallionen in der Proto-Enstatit-Struktur nach J.V. Smith[17.] und der in Enstatit,so stellt man fest: Ein Übergang von Klino-Enstatit in Proto-Enstatit ist mit teilweise erheblichen Platzänderungen der Metallatome verbunden;geringere Verschiebungen erfordert der Übergang von Proto-Enstatit in Enstatit.Die Lage der Metallatome ist im Proto-Enstatit dem Enstatit ähnlicher.Bei der Umwandlung PE→KE→Enstatit würden sie aus der für die Enstatitbildung günstigeren Lage erst in die hierfür ungünstigeren Positionen des Klino-Enstatits übergehen und dann erst in Enstatit.
Die großen Platzänderungen fast aller Metallatome beim Übergang von Proto-Enstatit in Klino-Enstatit geben keine Erklärung für die geringe Aktivierungsenergie und die rasche Verschiebung des Klino-Enstatit/Proto-Enstatit - Gleichgewichtes.Ein kontinuierlicher Übergang PE - KE - Enstatit läßt sich nach diesen Strukturvorschlägen somit nur schlecht deuten.Betrachten wir weiterhin die energetische Seite,so sollte die energiereichste Phase des Proto-Enstatits größere Bindungsabstände Metall-Sauerstoff zeigen als der energieärmere Klino-Enstatit und dieser wiederum größere als der stabile Enstatit.Prüfen wir jedoch die Metall-Sauerstoff-Abstände der einzelnen Modifikationen,so ergibt sich:

Proto-Enstatit (Smith)

$M_I - O_I$	: 2,07 Å	$M_{II} - O_I$	: 2,02 Å
$M_I - O_{II}$	: 2,15 Å	$M_{II} - O_{II}$	: 2,17 Å
$M_I - O_{III}$	: 2,52 Å	$M_{II} - O_{II}$	: 2,11 Å
$\bar{M}_I$	= 2,25 Å	$\bar{M}_{II}$	= 2,10 Å

$$\bar{M}/2 = 2{,}17 \text{ Å}$$

Klino-Enstatit (Morimoto)

$M_I - O_I$	2,12 Å	$M_{II} - O_I$	2,17 Å
$M_I - O_{I'}$	2,02 Å	$M_{II} - O_I$	2,02 Å
$M_I - O_{II}$	2,06 Å	$M_{II} - O_{I'}$	2,21 Å
$M_I - O_{II'}$	2,05 Å	$M_{II} - O_{I'}$	2,00 Å
$M_I - O_{III}$	2,33 Å	$M_{II} - O_{II}$	1,96 Å
$M_I - O_{III'}$	2,29 Å	$M_{II} - O_{II'}$	2,04 Å
$\bar{M}_I$	= 2,15 Å	$\bar{M}_{II}$	= 2,07 Å

$\sum \bar{M}/2 = 2,11$ Å

Enstatit (Warren und Modell)

$M_I - O_1$	2,29 Å	$M_{II} - O_1$	2,18 Å
$M_I - O_2$	2,12 Å	$M_{II} - O_2$	2,08 Å
$M_I - O_3$	2,10 Å	$M_{II} - O_3$	2,46 Å
$M_I - O_4$	2,22 Å	$M_{II} - O_4$	2,28 Å
$M_I - O_5$	2,10 Å	$M_{II} - O_5$	2,10 Å
$M_I - O_6$	2,02 Å	$M_{II} - O_6$	2,34 Å
$\bar{M}_I$	= 2,14 Å	$\bar{M}_{II}$	= 2,24 Å

$\sum \bar{M}/2 = 2,19$ Å

Demnach wären die Bindungsabstände selbst des energiereichen Proto-Enstatits noch etwas kleiner als die des Enstatits:ein Übergang von Klino-Enstatit in Enstatit ergäbe gar eine Erweiterung der mittleren Bindungslänge von 2,11 Å auf 2,19 Å.Da sich nach bisherigen Erfahrungen mit steigenden Temperaturen immer lockerer gepackte Phasen mit größeren Bindungsabständen bilden, ist dies nicht wahrscheinlich.
Beim Einbau von d-Elementen,die infolge ihrer d-Orbitale teilweise homöopolare Metall-Sauerstoff-Bindungen ausbilden können, sollte gerade die Phase mit dem kürzesten M-O-Abstand stabil werden,am instabilsten jedoch die mit dem größten.Demnach sollte beim Austausch von Mg^{2+} gegen Ni^{2+} bzw. Fe^{2+} Klino-Enstatit stabiler als Proto-Enstatit,Enstatit aber am energiereichsten und damit relativ am instabilsten werden.Im Experiment ergibt sich, daß gerade die Stabilität des Enstatits stark zunimmt;Klino-Enstatit bleibt noch länger stabil als Proto-Enstatit,der überhaupt nicht mehr auftritt,sieht man von der intermediären Bildung bei der Synthese ab.
Daraus ergibt sich,daß Enstatit die kürzesten,Proto-Enstatit die längsten M-O-Abstände haben sollte.Obige Strukturvorschläge erklären damit nicht die experimentellen Ergebnisse.Erfreulicherweise hat nun W. Lindemann[15.] 1956 eine Strukturarbeit über Klino-Enstatit und 1961 eine weitere Strukturanalyse über Proto-Enstatit veröffentlicht.Es wird im folgenden gezeigt werden,daß diese Strukturvorschläge recht gut geeignet sind,die in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Befunde zu deuten. W. Lindemann bestimmt als Raumgruppe für Proto-Enstatit C_{2h}^5 - $P_{21/n}$:das steht im Einklang mit der beobachteten monoklinen Symmetrie des Proto-Enstatits,die im übrigen auch von K.H. Schüller[2.] und K.v.Gehlen[27.] bestätigt wurde.Klino-Enstatit,dessen Raumgruppe W. Lindemann ebenfalls als C_{2h}^5 - $P_{21/n}$ festlegte,unterscheidet sich von Proto-Enstatit in der Lage der Metallatome nur durch die z-Koordinate von M_I.
Die Struktur des Klino-Enstatits ist der des Enstatits ähnlicher als die des Proto-Enstatits,dem Proto-Enstatit jedoch unmittelbar verwandt.Die nachfolgenden Projektionen der Metallatome auf (100) in Richtung a^* und auf (010) zeigen somit folgende Tatbestände auf:

1.) Proto-Enstatit unterscheidet sich in der Lage der Metallatome von Klino-Enstatit nur durch Verschiebung eines Atoms in Richtung c;damit erklärt sich die rasche Umwandlung von Proto-Enstatit in Klino-Enstatit,sowie die geringe Aktivierungsenergie.

2.) Die Lage der Atome im Klino-Enstatit ist für den Übergang in Enstatit etwas günstiger als die in Proto-Enstatit; daraus folgt die Bildung von Enstatit nach dem Schema PE - KE - Enstatit.

3.) Beim Übergang von Klino-Enstatit in Enstatit erfolgt die Verschiebung der meisten Atome gleichsinnig wie beim Übergang von Proto-Enstatit in Klino-Enstatit.Die Verschiebung fast aller Metallatome-sie ist zwar oft nur geringfügig - erklärt die relativ hohe Aktivierungsenergie für den Übergang von Klino-Enstatit in Enstatit.

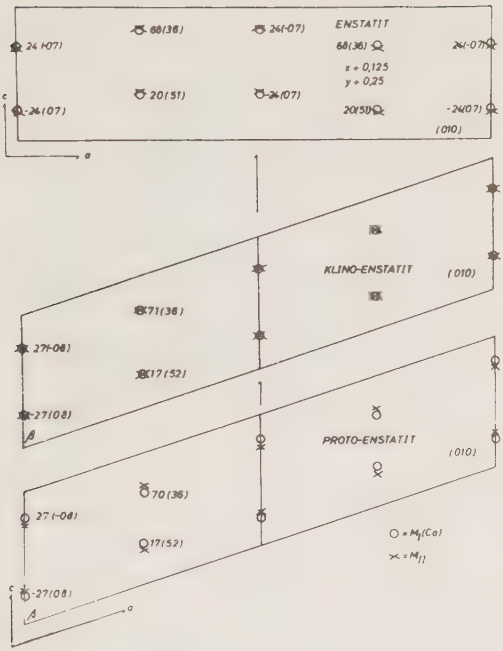


Bild 16 Projektion der Metallatome auf (010) in Enstatit, Klino-Enstatit und Proto-Enstatit, gezeichnet nach den Parameterwerten von W. Lindemann. Unter M_I sei jeweils die Punktlage verstanden, die von Ca^{2+} eingenommen werden kann. Der Koordinatenursprung wurde bei Enstatit um x-0,125 und y-0,25 verschoben. Die angegebenen Zahlenwerte bedeuten y · b_o.

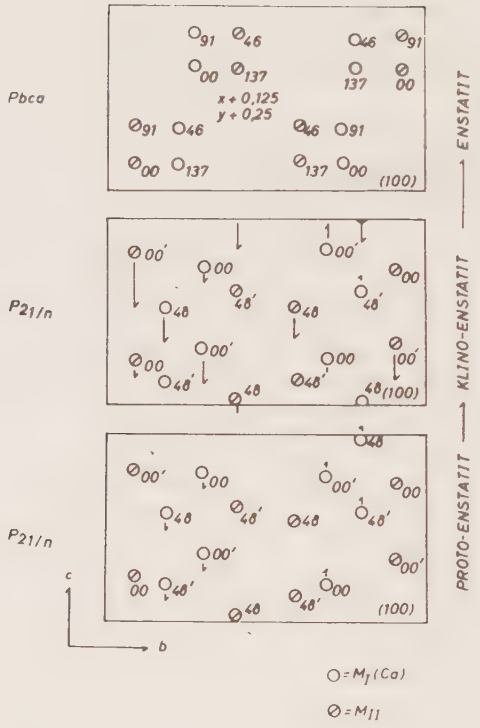


Bild 17- Projektion der Metallatome auf (100) in Richtung a^*, durchgeführt in Anlehnung an die Parameterwerte von W. Lindemann. Die Pfeile deuten die beim Phasenwechsel vor sich gehenden Verschiebungen an.

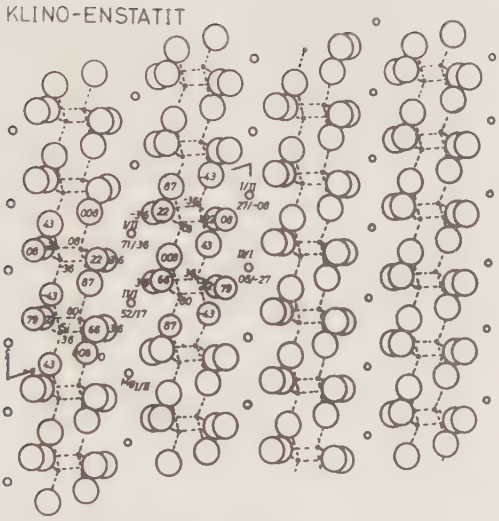


Bild 18 Vollständige Projektion des Klino-Enstatits auf (010); die Zahlenangaben bedeuten $y \cdot b_o$.

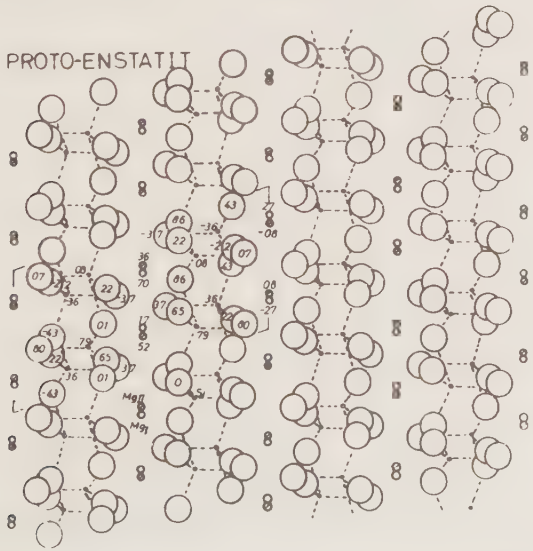


Bild 19 Vollständige Projektion des Proto-Enstatits auf (010).

Eine weitere Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden ergibt sich bei Betrachtung der M-O-Abstände. Diese wurden von uns in Anlehnung an die Parameterwerte von W. Lindemann ermittelt.

	Proto-Enstatit:	Klino-Enstatit:	
$M_I - O_I$	2,59 Å	2,31 Å	
$M_I - O_{II}$	2,36 Å	2,30 Å	
$M_I - O_{III}$	2,40 Å	2,21 Å	
$M_I - O_{IV}$	2,00 Å	2,17 Å	
$M_I - O_V$	2,83 Å	2,80 Å	
$M_I - O_{VI}$	2,73 Å	2,83 Å	Brückensauerstoffe!
$\bar{M}_I$ =	2,485 Å	= 2,436 Å	Enstatit: 2,24 Å (2,20 Å)
	[2,34] Å	[2,25] Å	
$M_{II} - O_{I1}$	2,07 Å	2,10 Å	
$M_{II} - O_{I2}$	1,79 Å	1,91 Å	
$M_{II} - O_{III}$	2,07 Å	2,11 Å	
$M_{II} - O_{II2}$	1,79 Å	1,92 Å	
$M_{II} - O_{III}$	2,09 Å	2,09 Å	
$M_{II} - O_{IV}$	2,09 Å	2,10 Å	
$\bar{M}_{II}$ =	1,983 Å	= 2,039 Å	Enstatit: 2,14 Å (2,11 Å)
$\sum \bar{M}/2$ =	2,234 Å	2,237 Å	2,19 Å (2,155 Å) (exakt: 2,152 Å)

Mit M_I sei hier immer das Metallatom bezeichnet, das durch Ca^{2+}

ersetzt werden kann.Wie die vollständigen Projektionen von Proto-Enstatit und Klino-Enstatit zeigen,handelt es sich bei O_V und O_{VI} um Brückensauerstoffe,die wahrscheinlich valenzmäßig schon abgesättigt sind und daher keine M-O-Bindungen ausbilden dürften,wie man auch aus den großen Abständen ersehen kann.In eckigen Klammern sind daher noch die mittleren Bindungslängen zu den Sauerstoffen angegeben,die mit Sicherheit zur Ausbildung komplexer Bindungen befähigt sind.

Bei der generellen Betrachtung der mittleren Bindungslängen sollen die Abstände der Metallatome zu den Brückensauerstoffen jedoch mit berücksichtigt werden,um eine einheitliche Vergleichsgrundlage zu gewährleisten.Bei den Angaben für Enstatit sind in runden Klammern die Werte angegeben,die von uns aus den Parameterwerten errechnet wurden,die W. Lindemann[15.] für einen Enstatit aus Filipstad angibt.

Aus der Betrachtung der Metall-Sauerstoff-Abstände ergibt sich somit,daß beim Übergang PE - KE - Enstatit durchgreifende Änderungen nur an einem Metallatom,nämlich M_I, vor sich gehen, während die Veränderungen an M_{II} relativ geringfügig sind.Beim Übergang von Proto-Enstatit in Klino-Enstatit bleibt die mittlere Bindungslänge zwar praktisch unverändert,doch erfolgt an beiden Metallatomen eine starke Entzerrung der Koordinationsoktaeder.Die mittleren Bindungslängen von M_I - O und M_{II} - O erfahren dabei noch einen gewissen Ausgleich von $\Delta B = 0,5$ Å auf $\Delta B = 0,4$ Å.Beim nachfolgenden Übergang von Klino-Enstatit in Enstatit erfolgt dann eine generelle Verkürzung der mittleren Bindungslänge von 2,24 Å auf 2,19 Å (2,15 Å).Am Metallatom M_{II} ergibt sich dabei nur eine geringfügige Aufweitung im Sinne eines weiteren Ausgleichs von $\Delta B = 0,4$ Å auf $\Delta B = 0,1$ Å,während an M_I die Bindungslänge stark verkürzt und das Koordinationsoktaeder weiter entzerrt wird. Ein kontinuierlicher Übergang PE - KE - Enstatit läßt sich demgemäß nach diesen Strukturvorschlägen recht gut deuten.

Da letztlich nur das Metallatom M_I in seiner Lage und Koordination für den jeweiligen Strukturzustand charakteristisch ist, sollte beim Einbau von d-Elementen,die teilweise homöopolare Metall-Sauerstoff-Bindungen ausbilden können,gerade der Strukturzustand mit den kürzesten und ausgeglichensten M-O-Abständen relativ zu den anderen Strukturen am stabilsten werden,in unserem

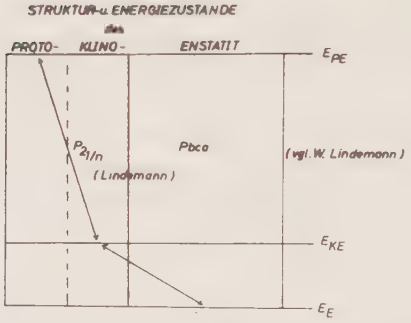


Bild 20 Die Struktur-und Energie-Relationen von Proto-Enstatit,Klino-Enstatit und Enstatit nach R. Schwab.

Falle also Enstatit.Diese Forderung steht ebenfalls im Einklang mit unserem experimentellen Befund,wonach beim Einbau von Ni^{2+} bzw. Fe^{2+} in Metasilikate zunächst der Strukturzustand des Proto-Enstatits,dann jedoch auch sehr rasch der des Klino-Enstatits instabil wird,so daß schließlich Enstatit die energieärmste und daher stabilste Modifikation im gesamten Temperaturbereich darstellt.In diesem Zusammenhang müssen erhebliche Zweifel an der Feststellung von F.R. Boyd und J.L. England[22.] geltend gemacht werden,die durch Extrapolation aus Hochdruckversuchen zu dem Schluß kommen,daß Klino-Enstatit die allein stabile Tieftemperaturmodifikation bilde.Es sei darauf hingewiesen,daß hohe Drucke bei tiefen Temperaturen durchaus auch zu einer Störung der Enstatitstruktur führen könnten;gestörte Enstatite sind jedoch, wie eigene Versuche zeigten,praktisch kaum von Klino-Enstatit zu unterscheiden. Es wäre auch möglich,daß Energiezufuhr in Form von Druck bei tiefen Temperaturen zu einer Phasenänderung führt,nicht jedoch bei höheren Temperaturen.Die primär aus Enstatit bei einer Phasenumwandlung entstehende Modifikation kann ja immer nur Klino-Enstatit sein,wie schon ausführlich erläutert wurde.Da die Autoren zudem keine Angaben über die erhaltenen Röntgendiagramme und vor allem über das verwendete Ausgangsmaterial machen,ist eine eingehendere Diskussion ihrer Ergebnisse an dieser Stelle nicht möglich.Zudem beweist der krasse Widerspruch zum petrographischen Befund,daß entweder die

Extrapolation nicht erlaubt ist, oder eben überhaupt nicht echter Klino-Enstatit vorgelegen haben kann.
In jüngster Zeit hat Subrata Ghose[28.)] einen Hypersthen der Zusammensetzung $Mg_{0,93}Fe_{1,07}Si_2O_6$ untersucht und röntgenographisch nachgewiesen,daß in der Tat der Platz M_I (die Stelle,die Ca^{2+} einnimmt,bezeichnet der Autor in seiner Arbeit mit M_{II};sie wird hier jedoch allgemein mit M_I angegeben !) bevorzugt von Fe^{2+} besetzt wird und zwar etwa 6 mal so stark als M_{II}.Den mittleren M-O-Abstand an M_I gibt er mit 2,22 Å an,so daß bei Berücksichtigung des größeren Ionenradius von Fe^{2+} gegenüber Mg^{2+} eine weitere Verkürzung stattgefunden haben muß.Ebenso wird das Vorliegen teilweise homöopolarer Bindungen wahrscheinlich gemacht.Diese Ergebnisse stimmen also im wesentlichen mit der hier vertretenen Auffassung überein.
Im folgenden soll der Einbau eines zweiwertigen d-Elementes in Metasilikate an Hand des Einbaues von Ni^{2+} als Modellfall näher untersucht werden.

III. Das System $Mg_2Si_2O_6$ - $MgNiSi_2O_6$.

In diesem Zusammenhang ist es noch notwendig die Umwandlungstemperaturen von reinem Mg-Enstatit in Klino-Enstatit zu bestimmen.Wie gezeigt wurde,stehen ab 1260°C zunehmende Mengen an Proto-Enstatit im Gleichgewicht mit Klino-Enstatit.Nun steht noch aus,festzulegen,in welchem Temperaturbereich die Bildung des Klino-Enstatits aus Mg-Enstatit erfolgt.Die experimentelle Darstellung von reinem Mg-Enstatit erweist sich jedoch als außerordentlich schwierig,da in seinem Stabilitätsbereich die thermische Energie nicht zur Aufbringung der Aktivierungsenergie für den Übergang von Klino-Enstatit in Enstatit ausreicht. Unglücklicherweise hat es sich bei unserer Untersuchung Ni^{2+}-haltiger Pyroxene gezeigt,daß Metasilikate mit einem Stabilitätsbereich bis etwa 1200°C aus Oxid-Mischungen oder Gläsern nicht darstellbar sind;es erfolgt dabei immer nur Bildung von Olivin + SiO_2 d.h. die Reaktion läuft nicht bis zur stabilen Endstufe des Pyroxens ab.Immerhin gelingt es durch rasche Abkühlung von Schmelzen metasilikatischer Zusammensetzung nach einem besonders hierfür entwickelten Verfahren (Siehe Exp.Teil!) den Pyroxen in seinem Stabilitätsbereich direkt aus der Schmelze zur Kristallisation zu bringen.Diese Methode erfordert eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit der Schmelze,wie sie im Falle Ni^{2+}-haltiger Proben gegeben ist.Erweist sich z.B. bis 1200°C Enstatit als stabil,zersetzt sich aber darüber in Olivin und SiO_2,so findet man neben Glas,Olivin und SiO_2 nur Enstatit,der sich mechanisch gut abtrennen läßt.Dieser Fall liegt besonders günstig und bietet damit eine elegante Möglichkeit zur Darstellung von Enstatiten mit niedrigen Zersetzungstemperaturen.
Beim reinen Mg-Metasilikat liegen die Verhältnisse ungleich schlechter:anstelle von Olivin + SiO_2 wird hier neben Glasphase auch Klino-Enstatit gebildet.Immerhin gelingt es bei einigem Geschick Reaktionsprodukte mit relativ hohem Anteil an Enstatit zu erhalten.Durch mehrtägiges Tempern bei 1050°C kann der Enstatitanteil,vermutlich durch Wachsen schon vorhandener Enstatitkeime in der Glasphase,noch vermehrt werden.Im folgenden ist das Röntgendiagramm eines so gewonnenen Produktes wiedergegeben.Die En-

statit-Reflexe sind dabei durch Unterstreichen, die Klino-Enstatit-Reflexe durch ein seitliches + gekennzeichnet. Basiert die resultierende Intensität auf Überlagerung von Klino-Enstatit und Enstatit-Linien, so sind links bzw. rechts von der beobachteten Intensität noch die Intensitäten der reinen Phasen angegeben.

	I/I$_{max.}$				I/I$_{max.}$				I/I$_{max.}$		
$2\theta_{FeK_\alpha}$	E	D	KE	$2\theta_{FeK_\alpha}$	E	D	KE	$2\theta_{FeK_\alpha}$	E	D	KE
34,40+	1	3	5	46,45+	2-3	4-5	5	63,25		1	
34,85		1		48,20+	1	1	2	64,85+	1	1	1
35,70	10	10	9	49,20		1		65,65		1-2	
38,05+	2	4	9	50,35		1		66,05		1	
39,50+	9	9	10	54,50+		2	5	66,40		1	
40,80+	1	1	1	54,70	2-3	2		70,55		1	
41,85		1-2		55,30+	1	1	1	72,30+	1	1-2	1
42,25		1		56,20		1		73,60		1-2	
43,05		1		56,65		1		74,30+	1	2	6
43,40		1		57,15+	1	1	3	75,15		1	
44,05		1		57,50+				76,10		1	
45,10+	2-3	4-5	5	58,55+	1	1-2	2-3	77,60		1	
45,30+				60,40+	1	1	1	78,20		1	
46,10		1-2		61,95		1		78,90+	2	2	2
79,15+	2-3	2	2	88,30		1		97,45+		1-2	1
81,70		1		88,50		1		97,85		1	
82,55+	2-3	4	5	89,50		2		99,75+		1	1
87,95		1									

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, handelt es sich um ein Enstatit-Diagramm, das schwach von einem Klino-Enstatit-Diagramm überlagert ist; die stärksten Klino-Enstatit-Reflexe erscheinen entweder schwach, oder verstärken die an der gleichen Stelle liegenden Enstatit-Linien.

Die Optik zeigt neben polysynthetisch nach (100) verzwillingten Klino-Enstatit-Kristallen hauptsächlich rhombische Phase mit charakteristischer Streifung //c auf (010). Diese Streifung geht

bei manchen Individuen schon in feinst-lamellare Zwillingsbildung über,so daß letztlich alle Übergänge zwischen rhombischer und monokliner Phase vorhanden sind.Somit ergeben sich Kristalle, die optisch noch rhombisch erscheinen,röntgenographisch jedoch schon als monoklin anzusprechen sind;zweckmäßigerweise reiht man sie unter den Sammelbegriff " Gestörte Enstatite " ein. Letztere verhalten sich bei der Thermoanalyse selbstverständlich wie Klino-Enstatit und können demnach durchaus in Proto-Enstatit übergehen.

Die Kristalle enthalten Anteile an Glasphase,so daß ihre Brechungsindizes zwischen 1,500 und 1,560 schwanken.Der Umwandlungspunkt der rhombischen Enstatitphase in Klino-Enstatit läßt sich am besten optisch verfolgen;er sei definiert als die niedrigste Temperatur,bei der die rhombische Enstatitphase vollständig verschwindet.Diese Temperatur kann,wie die Übersicht auf Seite 43 verdeutlicht,auf 1180 $\pm$ 10°C festgelegt werden.Am Umwandlungspunkt erfolgt Übergang der charakteristischen Streifung //c auf (010) beim Enstatit in die Zwillingslamellierung des Klino-Enstatits.Die vorhandene Glasphase führt ab 1210°C zur Bildung von Proto-Enstatit und dessen Stabilisierung;bei 1300°C zeigt sich ein Proto-Enstatit-Diagramm,das nur noch die stärksten Klino-Enstatit-Reflexe aufweist.

$2\theta_{FeK_\alpha}$	Phase	$I/I_{max.}$
34,40	KE	1
34,85	PE	2
35,60	KE + PE	10
38,10	KE	1
39,00	PE	5
39,45	KE	2
41,65	PE	2

Erst oberhalb 1400°C entfällt mit Verschwinden der Glasphase unter Ansteigen der Brechungsindizes die Stabilisierung des Proto-Enstatits,so daß sich nun wieder das Klino-Enstatit/Proto-Enstatit-Gleichgewicht einstellt. Es ist anzunehmen,daß der Einfluß der Glasphase bislang nicht genügend beachtet wurde.

Temperatur in °C	Optik:	Röntgendiagramm:
900	Enstatit,gestörter En-	Von KE-Reflexen über-
1000	statit,KE und Glas	lagertes E-Diagramm
1050		
1100		
1150	- " -	- " -
1160	Enstatit,gestörter En-	-
	statit,KE und Glas	
1170	Enstatit,gestörter En-	-
	statit,Glas.Schwache Zu-	
	nahme der KE-Phase	
1180	Prakt.alle Kristalle zei-	KE-Diagramm,schwach von
	gen nun Zwillingslamel-	Enstatit-Reflexen über-
	lierung;in geringen An-	lagert.
	teilen noch rhombische	
	Phase.	
1190	Die rhombische Phase ist	-
	verschwunden;noch etwas	
	gest.Enstatit,sonst KE	
	und Glas.	
1210	Alle Kristalle sind nach	KE-Diagramm;daneben schon
	(100) verzwillingt;typ.	schwache PE-Reflexe.
	PE-Bildung aus Glas;nur	
	monokline Phase.	
1230	-	KE + PE ; KE > PE.
1250	Deutliche PE-Bildung aus	Starke PE-Reflexe,neben
	glasiger Phase;alle Kri-	wenig KE.
	stalle sind monoklin.	
1300	KE + PE + Glasphase,nur	PE-Diagramm,schwach von
	monokline Kristalle	KE-Reflexen überlagert.
1440	KE + wenig PE;kein Glas	KE-Diagramm,schwach von
		PE-Reflexen überlagert.

Gestörte Enstatite bzw. solche, die noch etwas Glasphase enthalten - sie sind nur am tieferen Brechungsindex erkennbar - zeigen bei 1180°C ebenfalls deutliche Umwandlung in Klino-Enstatit,die optisch recht gut erkennbar ist.Bei alleiniger röntgenographischer Verfolgung der Phasenverhältnisse jedoch führt die oberhalb 1200°C erfolgende Bildung von Proto-Enstatit aus Glas bzw. seine Stabilisierung zur Verschleierung der tatsächlichen Gegebenheiten durch Vortäuschen eines Proto-Enstatit-Feldes.Diesem grundlegenden Irrtum sind vermutlich W. Foster[19.], L. Atlas[18.], J.F. Sarver und F.A. Hummel[20.], W. Krönert,H.E. Schwiete und A. Suckow[3.],sowie auch M. Koltermann[1.] erlegen, als sie ihre Untersuchungen fast ausschließlich mit Hilfe röntgenographischer Methoden durchführten.Bei diesem Problem kann nur die optische Phasenbestimmung schwerwiegende Fehler vermeiden helfen.
Es ergibt sich somit endgültig folgendes Phasenschema:

$$\text{Enstatit} \underset{}{\overset{1180^{\circ}C}{\rightleftharpoons}} \text{Klino-Enstatit} \overset{1260^{\circ}C}{\rightleftharpoons} (\text{Klino-Enstatit} \rightleftharpoons \text{Proto-Enst.})$$

Bei Anwesenheit von Mg^{2+} oder Fe^{2+}:

$$\text{Enstatit} \overset{>1180^{\circ}C}{\rightleftharpoons} \text{Klino-Enstatit (oder nur Enstatit)}$$

Versucht man Ni^{2+}- haltige Pyroxene aus Oxid-Mischungen oder aus Gläsern metasilikatischer Zusammensetzung darzustellen,so stellt man fest,daß dies nur bis 10 Mol% $Ni_2Si_2O_6$ gelingt.Oberhalb 1400°C erhält man Klino-Enstatite;die Reaktion läuft dabei folgendermaßen ab:

$$\text{Oxid-Mischung} \longrightarrow \text{Olivin} + SiO_2 \longrightarrow \text{Proto-E.} \longrightarrow \text{Klino-E.}$$

Bei tieferen Temperaturen resultiert entweder nur Olivin + SiO_2, oder Olivin + SiO_2 neben Proto-Enstatit.Bei größerem Ni^{2+}- Gehalt entstehen Olivin und Klino-Enstatit nebeneinander;der Pyroxen enthält jedoch niemals mehr als 10 At% Ni^{2+} .Ab 20 At% Ni^{2+} wird im ganzen Temperaturbereich nur noch Olivin neben SiO_2 erhalten,soweit eben überhaupt noch eine Reaktion abläuft.Diese Verhältnisse sind in einem sogn. "Reaktionsdiagramm" dargestellt.

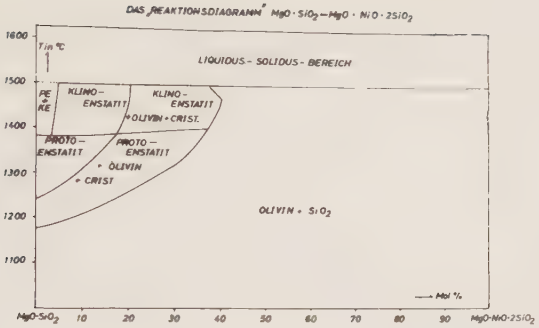


Bild 21

Die optischen Daten der Ni^{2+}- Klino-Pyroxene sind mit auf Bild 25 angegeben.
Erfreulicherweise gelingt es nun nach dem schon vorher erwähnten "Hochtemperatur-Abschreckverfahren" Pyroxene mit nur geringer Thermostabilität zu synthetisieren.Die Reaktionsprodukte zeigen dabei bis 10 At% Ni^{2+} wenig Klino-Enstatit neben Enstatit,darüber hinaus nur noch Enstatit.Es gelingt maximal 50 At% Ni^{2+} in Enstatit einzubauen;in keinem Falle ist es möglich,auch nur geringste Mengen an Mg^{2+} darüber hinaus gegen Ni^{2+} auszutauschen. Offenbar vermag Nickel nur eines der beiden kristallographisch verschiedenen Metallatome im Enstatit zu ersetzen;es dürfte sich dabei mit Sicherheit um das Metallatom M_I handeln,da letzten Endes nur dieses in seiner Lage und Koordination entscheidet,ob es zur Bildung von Proto-Enstatit,Klino-Enstatit oder Enstatit kommt.Die Ni-Enstatite zeigen auf (100) oft eigenartige Leisten nach (010); besonders häufig treten diese in einem Konzentrationsbereich von 8 - 30 At% Ni^{2+} auf.Eine Erklärung für diese Erscheinung kann bis jetzt leider noch nicht gegeben werden.Auf (010) zeigen die Ni-Enstatite eine charakteristische Streifung //c.
In Bild 22 sind die optischen Daten der Ni-Enstatite,in Bild 23 die der Ni-Gläser metasilikatischer Zusammensetzung wiedergegeben.Es zeigt sich hierbei,daß sich der optische Achsenwinkel mit zunehmendem Einbau von Ni^{2+} stark ändert.Die Ni-Enstatite werden nun der bei eine Systemuntersuchung üblichen Thermoanalyse unterzogen.Über die hierbei verwendete Methodik wird im

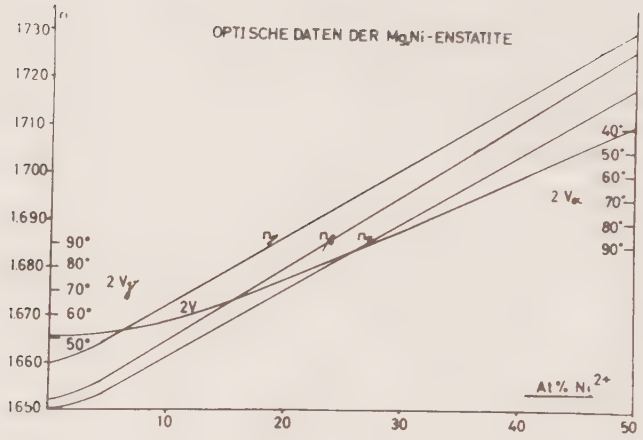


Bild 22

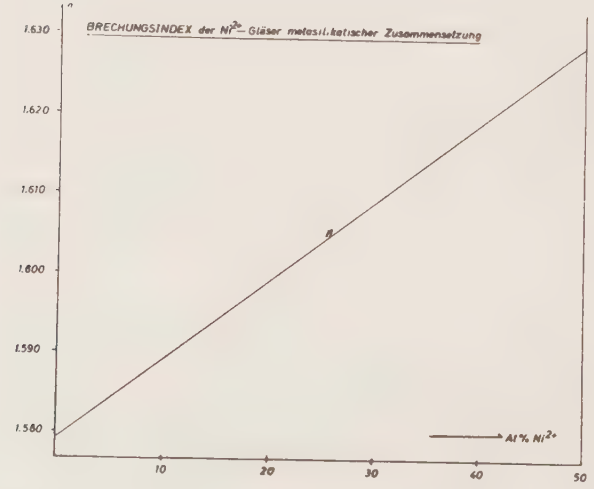
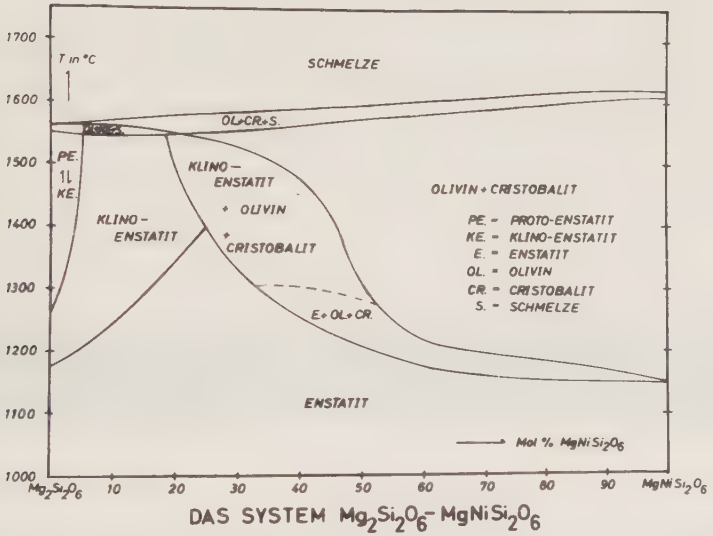


Bild 23

Experimentellen Teil ausführlich berichtet.
Bild 24 zeigt das resultierende Phasendiagramm $Mg_2Si_2O_6$ - $MgNiSi_2O_6$.



DAS SYSTEM $Mg_2Si_2O_6$ - $MgNiSi_2O_6$

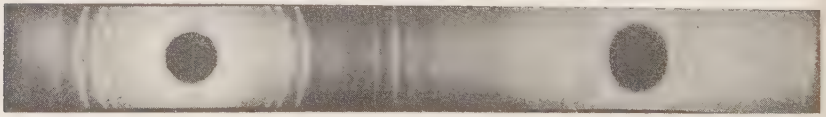
Bild 24

Es zeigt sich,daß in Übereinstimmung mit der Theorie,bei zunehmendem Einbau von Ni^{2+} zunächst Proto-Enstatit,dann jedoch auch sehr rasch Klino-Enstatit instabil wird.Die Stabilität des Orthopyroxens nimmt stark zu und erreicht ihr Maximum bei 12,5 At% Ni^{2+} mit einer Zersetzungstemperatur von 1390 $\pm$ 10°C. Darüber hinaus tritt als einzige Pyroxenphase nur noch Enstatit auf,dessen Thermostabilität jedoch ebenfalls kontinuierlich abnimmt.Die Bereiche koexistierender Klino-Enstatit/Olivin - Paare sind relativ groß;der dabei im Gleichgewicht stehende Klino-Enstatit weist ebenfalls niemals mehr als 10 At% Ni^{2+} auf.Die Verteilungskonstanten für Nickel und Magnesium in den koexistierenden Olivin/Pyroxen - Paaren wurden bestimmt,doch wird darauf

in einer gesonderten Arbeit eingegangen werden.
Die Röntgendiagramme der Ni-Enstatite zeigen die für Orthopyroxene charakteristischen Reflexe.Der Einbau von Ni^{2+} führt dabei praktisch zu keiner Veränderung der d-Werte,vermutlich infolge der annähernd gleichen Ionenradien von Mg^{2+} = 0,66 Å und Ni^{2+} = 0,69 Å.Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem Befund von L. Gjessing[29.),der an Röntgendiagrammen von $CaNiSi_2O_6$ ebenfalls nur geringfügige Änderungen der d-Werte gegenüber $CaMgSi_2O_6$ feststellen konnte.Goniometeraufnahmen einiger Ni-Enstatite sind im Experimentellen Teil wiedergegeben.Die nachfolgenden Photos zeigen Röntgenaufnahmen eines Ni-Klino-Enstatits und eines Ni-Enstatits.

I.) Klino-Enstatit $Mg_{1,8}Ni_{0,2}Si_2O_6$

II.)Enstatit $Mg_{1,4}Ni_{0,6}Si_2O_6$



Die kanariengelbe Verbindung $MgNiSi_2O_6$ zeigt einen definierten Zersetzungspunkt von 1150 ± 10°C. Ihre optischen Konstanten konnten bestimmt werden zu:

n_α = 1,719

$n\beta$ = 1,727 $\qquad 2\,V_\alpha$ gemessen = 39°

n_γ = 1,731

Sie ist das Mg-Analogon des von L. Gjessing[29.) (1941) erstmals dargestellten Ni-Diopsides $CaNiSi_2O_6$ und ist wie letzterer in natürlichen Vorkommen nicht bekannt.

Erstaunlicherweise nehmen Olivine oft SiO_2 auf unter Bildung sogn. Olivine mit niedriger Licht- und Doppelbrechung, wie sie bereits ausführlich von M. Koltermann[1.] und S. Kienow[30.] beschrieben wurden. Von ähnlichen Erscheinungen an Pyroxenphasen wurde bis jetzt noch nicht berichtet. Es zeigt sich jedoch, daß auch Pyroxene in der Lage sind, überschüssiges SiO_2 aufzunehmen und zwar bei ihrer unmittelbaren Bildung und am Zersetzungspunkt. Ein typisches Beispiel ist die Bildung von Proto-Enstatit aus Talk: das überschüssige SiO_2 führt dabei einmal zur Stabilisierung des Proto-Enstatits und setzt zum anderen die Brechungsindizes stark herab. In diesem Zusammenhang kann nicht entschieden werden, ob es sich hierbei nur um ein Umschließen des Kristalls mit glasiger SiO_2-Phase oder um eine Aufnahme von SiO_2 in den Kristallverband an sich handelt.
Erhitzt man einen Pyroxen, etwa der Zusammensetzung $Mg_{1,95}Ni_{0,05}Si_2O_6$, bis an den Zersetzungspunkt, so nimmt er ebenfalls SiO_2 auf, das bei der Olivinbildung frei wird. Die Brechungsindizes der Pyroxenphase sinken dabei stark ab, so daß sich schließlich folgendes Bild ergibt:

Brechungsindizes:	Analyse:	theor.	gef.
n_α = 1,631	SiO_2:	58,8 %	61,0 %
n_β = 1,634			
n_γ = 1,648			

Die niederen Brechungsindizes, die W. Lindemann[15.] für Proto-Enstatit angibt, sind das Resultat der oben erwähnten Erscheinungen, da Proto-Enstatit in seinen optischen Konstanten - innerhalb der Meßgenauigkeit - von Klino-Enstatit nicht unterschieden werden kann.

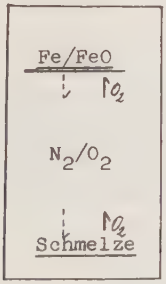
IV. Phasenuntersuchungen im Subsolidus-Bereich des Systems $Mg_2Si_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$.

Der Ersatz von Mg^{2+} in den Lagen des Metallatoms M_I durch Ni^{2+} führt bekanntlich zu einer Erhöhung der Stabilität der rhombischen Enstatit-Phase.Erwägt man die benachbarte Lage von Nickel und Eisen im Periodischen System der Elemente,ferner die nahe Verwandtschaft im komplexchemischen Verhalten,so ist eigentlich nicht einzusehen,warum nur Nickel an der Stelle des M_I - Atoms zu einer Verkürzung des M-O-Abstandes und der damit verbundenen Begünstigung der Enstatit-Struktur führen soll;prinzipiell sollte das gleiche für Fe^{2+} gelten.
Eine besondere Schwierigkeit bereitet nun aber die Behandlung Fe^{2+}-haltiger Phasen bei hohen Temperaturen bezüglich der Oxydationszahl (II) des Eisens. N.L. Bowen und J.F. Schairer[25.] versuchten eine Lösung dieses Problems bei ihren Untersuchungen im System $MgSiO_3$ - $FeSiO_3$ durch Tempern von vorher in Pt-Tiegeln erschmolzenen Gläsern in Tiegeln aus Elektrolyteisen.Diese Methode bot zwar lange Zeit die einzige Möglichkeit zur Darstellung und Untersuchung Fe^{2+}-haltiger Silikate,ihre Nachteile sind jedoch außerordentlich schwerwiegend.Schon A. Muan und J.B. Mac Chesney[31.] weisen darauf hin,daß Versuche unter Verwendung von Eisentiegeln zu starken Verunreinigungen der Proben mit Wüstit führen.Sie schlagen ihrerseits vor,Platin-Tiegel zu verwenden und zusammen mit einem sogn. FeO-Puffer in abgeschmolzenen und hochevakuierten Quarzglasampullen der jeweils gewünschten Temperatur auszusetzen.Einschränkend betonen jedoch die oben genannten Autoren vor allem die Umständlichkeit dieser Methode; außerdem ist es auch so nicht möglich,länger dauernde Versuche bei hohen Temperaturen durchzuführen,da sonst rasche Zerstörung der Quarzglasampullen erfolgt.
In diesem Zusammenhang schien es geboten,eine einfache Methode zur Behandlung Fe^{2+}-haltiger Schmelzen zu entwickeln,die vor allem langdauernde Untersuchungen auch bei sehr hohen Temperaturen erlaubt.Die Methode von N.L. Bowen und J.F. Schairer[25.] weist dabei im einzelnen folgende Nachteile auf:

1.) Nur kurze Haltezeiten oberhalb 1400°C sind möglich.
2.) Starke Verunreinigung der Proben mit FeO.
3.) Änderung der Eisenkonzentration in der Schmelze im Sinne folgender Gleichung:

$$2\ Fe^{3+}_{Schmelze} + Fe_{Tiegel} \longrightarrow 3\ Fe^{2+}_{Schmelze}$$

Eigene Versuche unter Verwendung von Eisentiegeln zeigten, daß sich vorher klare und farblose Pyroxenkristalle bei 1400°C innerhalb 30 min. sehr stark mit Wüstit überziehen, so daß eine einwandfreie optische Untersuchung des Materials danach nicht mehr möglich ist.
Es erwies sich daher als notwendig, bei der Suche nach einem gangbaren Verfahren vor allem auf folgendes zu achten:
Die Reduktion des Fe^{3+} in der Schmelze muß über den Gasraum erfolgen; ein direkter Kontakt der Probe mit metallischem Eisen ist in jedem Falle zu vermeiden.
Diese Forderungen werden am besten durch Einbringen eines FeO-Puffers in den Reaktionsraum erfüllt, etwa nach folgendem Schema:



T_1

T_2

falls p_{O_2} Puffer < p_{O_2} Schmelze gilt:

$$Fe_2O_3\ Schmelze \rightleftarrows 2\ FeO_{S.} + 1/2\ O_2$$

Durch Veränderung der Temperatur des Puffers läßt sich der im Reaktionsraum herrschende O_2-Partialdruck beliebig variieren. Über die genaue Verfahrensweise wird im Experimentellen Teil berichtet. Auf diese Weise gelingt die Untersuchung Fe^{2+}-haltiger Systeme bis oberhalb 1600°C. Die so gewonnenen Pyroxene und Olivine sind klar und farblos; sie enthalten praktisch das gesamte Eisen im zweiwertigen Zustand, wie nachfolgende Analysenergebnisse zeigen:

Substanz	$Fe_{ges.}$ als FeO	Fe^{2+} als FeO
$Mg_{1,7}Fe_{0,3}Si_2O_6$	9,4 %	9,0 %
$Mg_{1,5}Fe_{0,5}Si_2O_6$	16,0 %	15,7 %
$Mg_{1,3}Fe_{0,7}Si_2O_6$	22,3 %	21,9 %
$Mg_{1,6}Fe_{0,4}SiO_4$	18,8 %	18,8 %
Bronzit Kraubath	9,7 %	9,4 %

Die Synthese der Fe^{2+}/Mg^{2+}-Pyroxene verläuft dabei analog den Ni-Pyroxenen über die instabile Zwischenstufe des Proto-Enstatits. Es zeigt sich auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an Ni-Metasilikaten, daß die Stabilität der Enstatitphase mit zunehmendem Ersatz von Mg^{2+} durch Fe^{2+} rasch zunimmt. Das Maximum der thermischen Stabilität wird bei 25 Mol% $FeSiO_3$ erreicht. Ein Pyroxen dieser Zusammensetzung bleibt bis 1410°C, der Temperatur beginnender Schmelze, als rhombische Phase erhalten. Eine entsprechende Oxid-Mischung oder Glasphase ergibt zwischen 1350 - 1410°C über Proto-Enstatit und Klino-Enstatit als Endprodukt Enstatit; bei tieferen Reaktionstemperaturen bleibt die Umsetzung auf den instabilen Zwischenstufen des Proto-Enstatits bzw. Klino-Enstatits stehen, da die thermische Energie zur Aufbringung der Aktivierungsenergie für den Übergang von Klino-Enstatit in Enstatit nicht mehr ausreicht.

Dieser Befund zeigt Analogien zu den Beobachtungen amerikanischer Autoren an LiF-haltigen Mischungen der Zusammensetzung $MgO \cdot SiO_2$ im Temperaturbereich zwischen 800°C und 1200°C und beweist nochmals deutlich die Unsinnigkeit der These von der Bildung des Klino-Enstatits als metastabiles Abschreckprodukt. Diese These würde nämlich jetzt - konsequent weiterverfolgt - besagen, daß unterhalb 1350°C der metastabile Klino-Enstatit aus Proto-Enstatit und darüber hinaus der stabile Enstatit aus Proto-Enstatit entstünde. Proto-Enstatit tritt aber hier überhaupt nicht auf, da Enstatit bis zur Schmelze die stabile Pyroxenphase darstellt. Es lassen sich somit über eine Fest-Fest-Reaktion Fe^{2+}-Enstatite synthetisieren, deren Stabilitätsbereich bis oberhalb 1350°C reicht; das ist bei Mischungen der Fall, deren $FeSiO_3$ - Gehalt von 20 Mol % bis etwa 35 Mol% reicht. Bei weniger als 20 Mol %

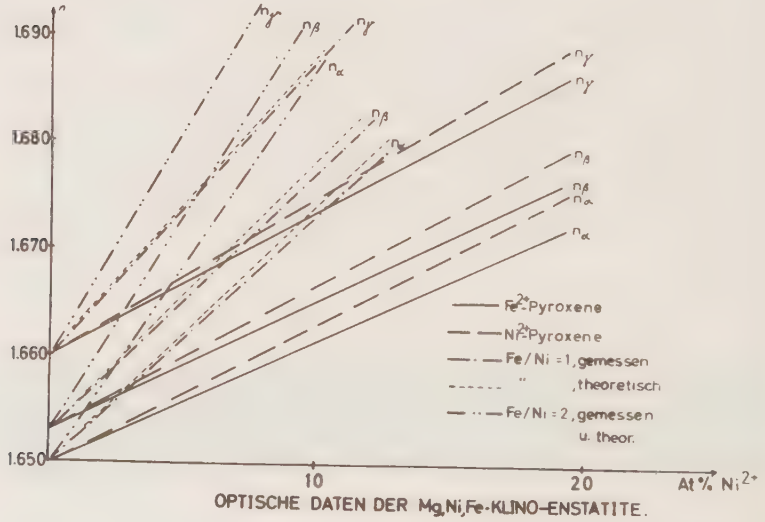
$FeSiO_3$ liegt der Stabilitätsbereich für Enstatit unter 1350°C, darüber hinaus nimmt vermutlich die Stabilität der Pyroxenphase überhaupt - in Übereinstimmung mit den Befunden am System $Mg_2Si_2O_6$-$MgNiSi_2O_6$ - stark ab,d.h. die Zersetzungstemperatur dieser Metasilikate liegt relativ tief.
Die Tatsache,daß das Stabilitätsmaximum des Ni-Enstatits bei 12,5 At % Ni^{2+}, das des Fe^{2+}-Enstatits bei 25 At % Fe^{2+} liegt, stützt die Annahme,daß nur das Metallatom M_I über den jeweiligen Strukturzustand entscheidet.Fe^{2+} kann bekanntlich in den Orthopyroxenen (zumindest bei höheren Temperaturen) die Lage beider Metallatome M_I und M_{II} einnehmen;da Ni^{2+} nur den Platz von M_I besetzt,muß die doppelte Menge an eingebauten Fe^{2+}-Ionen den gleichen Effekt zeigen,wie die einfache Menge an Ni^{2+}-Ionen. Wie sich zeigt,stehen hier die aus der Strukturbestimmung resultierenden Forderungen im Einklang mit dem Experiment.Eine neuerliche Untersuchung des Systems $MgSiO_3$ - $FeSiO_3$ im gesamten Subsolidus-Bereich erscheint unter dem Eindruck vorstehender Ergebnisse jedoch dringend geboten.
Die Röntgendiagramme der synthetischen Fe^{2+}/Mg^{2+}-Enstatite sind vollkommen identisch mit denen der natürlichen Orthopyroxene analoger Zusammensetzung.Die folgenden Abbildungen zeigen Röntgenaufnahmen eines natürlichen Bronzits,eines synthetischen Bronzits,sowie eines Klino-Enstatits entsprechender Zusammensetzung.Die Zählrohr-Goniometeraufnahmen sind im Experimentellen Teil vermessen.

I. Klino-Enstatit $Mg_{1,7}Fe_{0,3}Si_2O_6$

II. Bronzit aus Kraubath

III. Synthetischer Bronzit: $Mg_{1,5}Fe_{0,5}Si_2O_6$

Ersetzt man im Enstatit bzw. Klino-Enstatit Mg^{2+} durch Fe^{2+} bzw. Ni^{2+}, so sollten beim kleineren und elektronenreicheren Ni^{2+} (r= 0,69 Å) die Brechungsindizes stärker ansteigen als beim größeren Fe^{2+} (r= 0,74 Å), das zwei Elektronen weniger besitzt. Diese Überlegung wird im Experiment bestätigt. Die optischen Daten der synthetischen Fe^{2+}- Klinopyroxene und Orthopyroxene sind auf Bild 25 und Bild 26 angegeben.

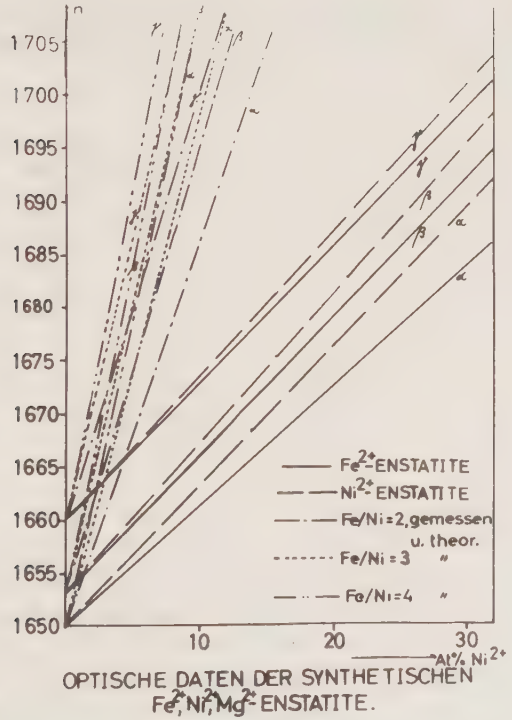


OPTISCHE DATEN DER Mg,Ni,Fe-KLINO-ENSTATITE.

Bild 25

Es wird daraus ersichtlich, daß sich Orthopyroxene und Klinopyroxene in der Lichtbrechung neben geringfügigen Abweichungen von n_α und n_γ praktisch nur durch die Lage von n_β unter-

scheiden.Die hier abgebildeten Kurven für Fe^{2+}- Klinopyroxene verlaufen etwas flacher als die von N.L. Bowen und J.F. Schairer[25.)] dargestellten.



OPTISCHE DATEN DER SYNTHETISCHEN Fe^{2+},Ni^{2+},Mg^{2+}-ENSTATITE.

Bild 26

Dieser Unterschied erklärt sich zwanglos aus der Synthese mit Fe - Tiegeln,die immer zu einem Fe-Überschuß und einem damit verbundenen SiO_2-Unterschuß führt.Der Verlauf der Kurven für Enstatit läßt sich leicht an Hand von natürlichem Material überprüfen.

Ein Bronzit aus Kraubath zeigt folgende optische Daten:

$n_\alpha = 1{,}666$

$n_\beta = 1{,}673$

$n_\gamma = 1{,}678$

Entnimmt man mittels dieser Werte aus den optischen Kurven den % Gehalt an FeO und vergleicht mit der chemischen Analyse, so ergibt sich folgendes Bild:

Verwendete Untersuchungsmethode	Gesamt-Eisen als FeO	Fe^{2+} als FeO
Optisch nach W.E.Tröger[32.]	7,0 %	-
Optisch nach R.Schwab	9,6 %	-
Spekt.Analyse	8,4 % ± 10 %	-
Chem.Analyse	9,7 %	9,4 %

Die gute Übereinstimmung der optischen mit der chemischen Analyse spricht für die Brauchbarkeit der hier aufgestellten Kurven. Auf die röntgenographische Bestimmungsmöglichkeit über die Verschiebung der d-Werte bei zunehmenden Einbau von Fe^{2+} kann hier nicht näher eingegangen werden. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Arbeiten von P.C. Zwaan[33.] verwiesen, der sich ausführlich mit diesem Problem, allerdings an Hand natürlichen Materials, befaßt.

V. Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} - Pyroxene - der Einfluß des Sauerstoff-Partialdruckes.

Nach den Untersuchungen über das Verhalten der Mg-Metasilikate beim getrennten Einbau von Ni^{2+} und Fe^{2+} lag es nahe,

zu prüfen,welchen Einfluß Ni^{2+} und Fe^{2+} nebeneinander auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Pyroxene ausüben.Eine Erschwerung der Synthese bedeutet hier der relativ hohe Sauerstoffpartialdruck von NiO; nachtstehende Skizze zeigt die Sauerstoffpartialdrucke von NiO/Ni,Fe_2O_3/Fe_3O_4, Mn_3O_4/MnO,$Fe_3O_4+SiO_2/Fe_2SiO_4$ und $Fe_3O_4/Fe_{1-x}O$ - Paaren nach Angaben von W.C. Hahn jr. und A. Muan (1960)[34.], H.P. Eugster und D.R. Wones[35.], sowie A.F. Buddington und D.H. Lindsley[36.].

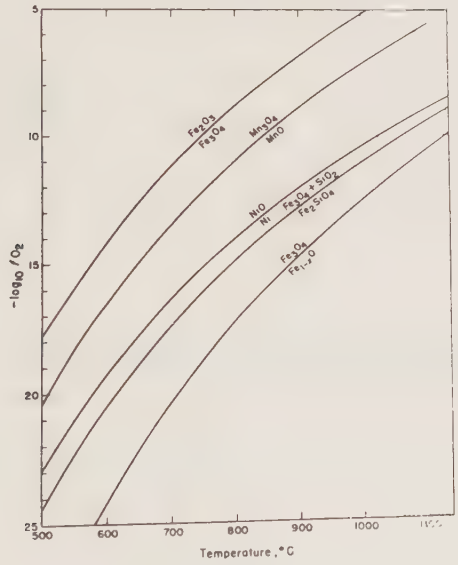


Bild 27

Die Sauerstoffpartialdrucke von Fe_2O_3/Fe_3O_4, Mn_3O_4/MnO, NiO/Ni, $Fe_3O_4+SiO_2/Fe_2SiO_4$ und $Fe_3O_4/Fe_{1-x}O$ - Paaren.

Daraus ergibt sich, daß Ni^{2+}-haltige Pyroxene unter den geringen Sauerstoffpartialdrucken Fe^{2+}-haltiger Schmelzen instabil werden sollten. Setzt man einen Klinopyroxen der Zusammensetzung $Mg_{1,8}Ni_{0,2}Si_2O_6$ dem Sauerstoffpartialdruck eines Pyroxens der Zusammensetzung $Mg_{1,7}Fe_{0,3}Si_2O_6$ aus, also etwa 10^{-9} atm, so erfolgt quantitative Reduktion des Ni^{2+} zu metallischem Ni, das sich tröpfchenförmig abscheidet. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit verdünnter HCl, so geht das ausgeschiedene Nickel unter H_2-Entwicklung in Lösung; als Rückstand bleibt reines Mg-Metasilikat neben Cristobalit.
Der Sauerstoffpartialdruck muß also so gewählt werden, daß Ni^{2+} im Produkt nicht zu metallischen Ni reduziert, jedoch auch möglichst wenig des Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxydiert wird. Mit $CrSO_4$ gereinigter Stickstoff erfüllt diese Anforderung bei nicht zu hohen Gehalten an Fe recht gut; sein Sauerstoffpartialdruck liegt zwischen $\sim 10^{-4}$ und $\sim 10^{-6}$ atm. Es gelingt so nickelhaltige Pyroxene bis zu einem Eisengehalt von 15 At % zu synthetisieren, ohne daß nennenswerte Mengen an Fe_3O_4 vorliegen; darüber hinaus erfolgt jedoch rasch zunehmende Bildung von Fe_3O_4.

Einige Analysenwerte sollen dies demonstrieren:

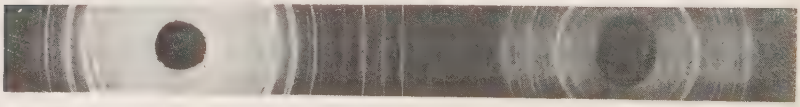
Probe	Zusammensetzung	Phase	Gesamt-Eisen Fe als FeO	Fe^{2+} als FeO
Fe_8	$Mg_{1,64}Ni_{0,18}Fe_{0,18}Si_2O_6$	KE	6,0 %	5,6 %
Fe_{10}	$Mg_{1,7}Ni_{0,1}Fe_{0,2}Si_2O_6$	KE	6,6 %	5,9 %
Fe_{11}	$Mg_{1,55}Ni_{0,15}Fe_{0,3}Si_2O_6$	Enst.	10,2 %	9,7 %
Fe_{14}	$Mg_{1,5}Ni_{0,1}Fe_{0,4}Si_2O_6$	Enst.	13,0 %	12,1 %

Probe	Zusammensetzung	Phase	Gesamt-Eisen Fe als FeO	Fe^{2+} als FeO
Fe_{18E}	$Mg_{1,4}Ni_{0,1}Fe_{0,5}Si_2O_6$	Enst. $+Fe_3O_4$ ($Mg_{1,58}Fe_{0,34}Ni_{0,08}Si_2O_6$)	16,3 %	8,9 %
z.Vergleich				
Fe_{19}	$Mg_{1,5}Fe_{0,5}Si_2O_6$	Enst.	16,0 %	15,7 %

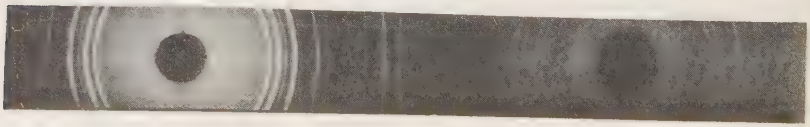
Die Analyse zeigt weiterhin,daß ein Gehalt an Fe^{3+} für die Bildung von Enstatit nicht entscheidend ist;es lassen sich vielmehr Orthopyroxene vollkommen ohne Fe^{3+} und solche mit relativ hohen Gehalten an Fe^{3+} synthetisieren.Weitere Oxydation führt jedoch dann zur Abscheidung von Fe_3O_4.
Die Ansicht von G. König[37.)],daß für die Enstatitbildung die Anwesenheit von Fe^{3+} erforderlich sei,erscheint demnach nicht sehr überzeugend.
Untersucht man nun in dieser Weise den Einbau von Ni^{2+} in Fe^{2+}-führende Klino-Enstatite und Enstatite,so stellt man überraschenderweise fest,daß es niemals gelingt mehr als 9 At % Ni^{2+} einzuführen.Mit zunehmendem Gehalt an Fe^{2+} nimmt dieser Prozentsatz sogar noch ab und beträgt bei 15 At % Fe^{2+} noch etwa 7,5 At % Ni^{2+}.Versucht man darüber hinaus Ni^{2+} einzubauen,so kommt es immer zur Bildung koexistierender Pyroxen/Olivin-Paare.Es scheint somit sicher,daß mit wachsendem Einbau von Ni^{2+} in Fe^{2+}/Mg^{2+}-Enstatite,deren Stabilitätsfeld stark in den Bereich tiefer Temperaturen verschoben wird.Hier reicht jedoch die thermische Energie nicht mehr zum Ablauf der Reaktion bis zur stabilen Endstufe des Pyroxens aus,so daß oberhalb eines bestimmten Gehaltes an Ni^{2+} nur noch Olivin + SiO_2 gefunden wird.Infolge der geringen Kristallisationsfähigkeit Fe-haltiger Schmelzen führt das bei der Synthese von Ni-Enstatiten verwandte " Hoch-

temperatur-Abschreckverfahren " hier nicht zum Erfolg.Es wird der Entwicklung einer gesonderten Methodik bedürfen,um Ni,Fe-Enstatite mit niedriger Thermostabilität darzustellen.
In Analogie zu den Ergebnissen an den reinen Fe^{2+} bzw. Ni^{2+}-Phasen nimmt mit zunehmendem Einbau von Ni^{2+} + Fe^{2+} die Stabilität der rhombischen Enstatiphase rasch zu;auf diese Weise gelingt es,Enstatite mit einer Zusammensetzung von 5 At % - 8 At % Ni^{2+} und 15 At % - 30 At % Fe^{2+} zu gewinnen.Ein Pyroxen der Zusammensetzung $Mg_{1,55}Ni_{0,15}Fe_{0,3}Si_2O_6$ bleibt bis etwa 1430°C rhombisch.Besondere Beachtung verdient die Tatsache,daß bei manchen Enstatiten sogar im Bereich der koexistierenden Olivine die rhombische Symmetrie erhalten bleibt.Dies bietet die einmalige Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung von Verteilungskoeffizienten für Fe^{2+} und Ni^{2+} an im Gleichgewicht befindlichen rhombischen Pyroxenen und Olivinen.Über diese Ergebnisse wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.
Die optischen Daten der Fe,Ni,Mg - Klino-Enstatite und Enstatite ergeben sich annähernd additiv aus den entsprechenden Werten der reinen Phasen;in den Bildern 25 und 26 ist dieser Tatbestand gut ersichtlich.Die Klino-Enstatite zeigen kleine positive optische Achsenwinkel,während die optischen Achsenwinkel der Enstatite rasch über 2V = 90 in $2V_\alpha$ übergehen.Die Röntgendiagramme sind jeweils charakteristisch für Klino-Enstatit bzw. Enstatit.Im folgenden sind Röntgenaufnahmen eines Klino-Enstatits der Zusammensetzung $Mg_{1,64}Ni_{0,18}Fe_{0,18}Si_2O_6$ sowie von Bronziten der Zusammensetzung $Mg_{1,6}Fe_{0,3}Ni_{0,1}Si_2O_6$ und $Mg_{1,45}Ni_{0,15}Fe_{0,4}Si_2O_6$ abgebildet.Proto-Enstatit tritt nur als instabiles Zwischenprodukt bei der Synthese auf.

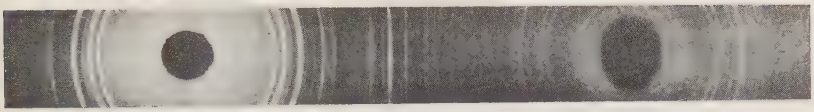
I. Klino-Enstatit $Mg_{1,64}Ni_{0,18}Fe_{0,18}Si_2O_6$



II. Enstatit,synthetisch $Mg_{1,6}Ni_{0,1}Fe_{0,3}Si_2O_6$



III. Enstatit, synthetisch $Mg_{1,45}Ni_{0,15}Fe_{0,4}Si_2O_6$



Besonders sei noch betont, daß unter den Sauerstoffpartialdrukken, die bei der Bildung eisenreicher Pyroxene herrschen müssen, Ni^{2+}-haltige Enstatite nicht stabil sind. Nur bei geringen Anteilen an Eisen gelingt es Ni^{2+} in den Pyroxen einzubauen; der relativ hohe O_2-Partialdruck ermöglicht in diesem Bereich die Synthese. Unter den Bedingungen, die bei der Paragenese natürlicher Pyroxene geherrscht haben müssen, ist demnach Ni^{2+} in der Metasilikatphase nicht stabil.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L.

I. Ausgangsmaterialien:
Zur Verwendung kamen:

MgO	p.a.	Merck
Fe_2O_3	p.a.	Merck
NiO	chem.r.	Merck
SiO_2	Quarzmehl-Dörentrup Nr.12	

II. Untersuchungsmethoden:
Die Identifikation der Kristallphasen erfolgte optisch und röntgenographisch.Bei der Bestimmung der Brechungsindizes kam das Grenz-Dunkelfeld-Verfahren nach Crossmon zur Anwendung.Die analytische Bestimmung wurde chemisch und spektroskopisch durchgeführt.

III. Darstellungsmethoden für Mg,Ni - Pyroxene:
Die Darstellung eisenfreier Pyroxene und Olivine erfordert im allgemeinen keine besondere Arbeitsmethodik.Die im Hochvakuum getrockneten Oxid-Mischungen wurden in Pt-Tiegeln bei den jeweilig gewünschten Temperaturen zur Reaktion gebracht und die Reaktionsprodukte anschließend der optischen, röntgenographischen und chemischen Analyse unterzogen.Die Darstellung der verschiedenen Polymorphen erfolgte dabei in folgender Weise:

1.) Klino-Enstatit:
Aus Oxid-Mischungen bei Temperaturen zwischen 1440 und 1520°C;anschließendes Tempern bei 1200°C führte zu Kristallen,die relativ wenig polysynthetische Zwillingsbildung aufweisen.

2.) Proto-Enstatit:
Aus Oxid-Mischungen oder Talk bei 1300°C.Bei Raumtemperatur nur in stabilisiertem Zustande haltbar.

3.) Enstatit:
Die Darstellung der Mg,Ni-Enstatite erfolgte nach einem besonders hierfür entwickelten Verfahren:Man erhitzt

etwa 1g der Oxid-Mischung in einem Pt-Tiegel auf 1650°C - 1700°C und schreckt anschließend in Wasser ab.Es ergeben sich dabei im Tiegel drei Reaktionszonen;eine äußere aus Glas,eine mittlere aus Pyroxen und die innere aus Olivin mit niedriger Licht- und Doppelbrechung.Alle Phasen zeigen einheitliche chemische Zusammensetzung.Die Kristallisation des Enstatits erfolgt offensichtlich aus unterkühlter Schmelze.Eine mechanische Abtrennung ist gut möglich,allerdings beträgt die Ausbeute bei Ni^{2+}-reichen Enstatiten mit nur geringer Thermostabilität nicht mehr als einige mg bei ~1g Ansatz.Die Menge der Synthesemischung darf keinesfalls verringert werden,da sonst beim Abschreckvorgang das gesamte Produkt glasig erstarrt.

IV. Die System - Untersuchung $Mg_2Si_2O_6$ - $MgNiSi_2O_6$:

1.) Subsolidus-Bereich:

Die Untersuchung im Subsolidus-Bereich erfolgte mit Pt-Rh-Elementen und Vergleichstellenthermostat.Auf diese Weise wurde ein exakter Nullpunkt bei T = 50°C garantiert.Vor jeder Bestimmung wurde der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht - die Regelung erfolgte induktiv - und mittels eines Thermo-Elementes,dessen Knoten sich am Ort der Probe befand, die herrschende Temperatur genau kontrolliert.Die Meßgenauigkeit betrug so etwa ± 2°C.

Zur Festlegung der Phasengrenzen wurden die synthetischen Enstatite für jeweils 12h - 24h bei konstanter Temperatur gehalten,abgeschreckt und sofort optisch und röntgenographisch untersucht.Es ist insgesamt mit einem Fehler von ± 10°C zu rechnen.

2.) Liquidus-Solidus-Bereich:

Die Festlegung der Phasengrenzen erfolgte im Pt/Rh-Ofen.Dabei wurden jeweils 1mg der Substanz in kleinen Pt-Tiegelchen von ~ 1 mm^3 Inhalt für 30 min. der gewünschten Temperatur ausgesetzt und anschließend in H_2O abgeschreckt.Um Abweichungen in der Temperaturbestimmung zu vermeiden,wurden die Produkte der das ganze System umfassenden chem.Zusammensetzung jeweils gemeinsam bei definierten Temperaturen behandelt.Als Bezugspunkt wurde der Schmelzpunkt von $MgSiO_3$ = 1557°C gewählt; es ist mit einem Fehler von ± 5°C zu rechnen.

Thermoanalyse des Systems $Mg_2Si_2O_6$ - $MgNiSi_2O_6$:

T in °C	$Mg_2Si_2O_6$	T in °C	$Mg_{1,95}Ni_{0,05}Si_2O_6$
900	E + gest.E (KE)	1310	KE
1150	"	1360	KE
1160	"	1410	KE
1170	E + gest.E viel KE	1420	KE + wenig PE
1180	KE	1470	KE + PE(wenig PE)
1200	KE		
1250	KE		
1270	KE + PE		
1300	KE + PE		
1400	KE + PE		
1500	KE + PE		
1530	KE + PE		

	$Mg_{1,9}Ni_{0,1}Si_2O_6$		$Mg_{1,82}Ni_{0,18}Si_2O_6$
900	E	1200	E
1200	E	1250	E
1230	E	1310	E
1240	E + KE	1320	E + KE
1250	KE	1330	KE
1290	KE	1530	KE
1540	KE(PE)	1540	KE + Ol + S
1550	Ol + KE + S	1550	viel Ol + S + wenig KE
1560	Ol + S	1560	Ol + S
1570	S + wenig Ol	1570	Ol + S
1580	S	1580	S

	$Mg_{1,76}Ni_{0,24}Si_2O_6$		$Mg_{1,74}Ni_{0,26}Si_2O_6$
1200	E	1200	E
1380	E	1370	E
1390	E + KE	1380	E + KE + Ol
1400	KE	1390	KE + Ol
1410	KE	1450	KE + Ol
1420	KE + wenig Ol	1470	KE + Ol
1470	KE + Ol		

Zeichenerklärung:
KE = Klino-Enstatit
PE = Proto-Enstatit
E = Enstatit
Ol = Olivin
S = Schmelze

T in °C	$Mg_{1,7}Ni_{0,3}Si_2O_6$
1490	KE + Ol
1500	KE + Ol
1520	KE + Ol
1530	Ol + SiO_2
1550	Ol + SiO_2
1560	Ol + SiO_2 + wenig S
1570	Ol + SiO_2 + S
1580	S

T in °C	$Mg_{1,6}Ni_{0,4}Si_2O_6$
1200	E
1230	E
1240	E + Ol
1290	E + Ol
1310	KE + Ol
1350	KE + Ol
1420	wenig KE + viel Ol
1480	Ol + SiO_2
1550	Ol + SiO_2
1560	Ol + SiO_2 + wenig S
1570	Ol + SiO_2 + S
1580	Ol + SiO_2 + S
1590	S

	$Mg_{1,5}Ni_{0,5}Si_2O_6$
1150	E
1190	E
1200	E + wenig Ol
1240	E + viel Ol
1270	E + viel Ol
1280	Ol + SiO_2
1400	Ol + SiO_2
1500	Ol + SiO_2

	$Mg_{1,4}Ni_{0,6}Si_2O_6$
1100	E
1160	E
1170	E + wenig Ol
1190	E + Ol
1200	E + viel Ol
1210	Ol + SiO_2
1260	Ol + SiO_2
1570	Ol + SiO_2
1580	Ol + SiO_2 + S
1590	Ol + SiO_2 + S
1600	Ol + SiO_2 + viel S
1610	S

	$Mg_{1,2}Ni_{0,8}Si_2O_6$
1100	E
1140	E
1150	E + wenig Ol
1160	E + Ol
1170	Ol + SiO_2
1590	Ol + SiO_2
1600	Ol + SiO_2 + S
1610	S

	$MgNiSi_2O_6$
1100	E
1140	E
1150	E + Ol
1160	Ol + SiO_2
1170	Ol + SiO_2
1590	Ol + SiO_2
1600	Ol + SiO_2
1610	Ol + SiO_2 + S
1630	S

V. Die Synthese Fe^{2+} - haltiger Silikate.

Für die Darstellung Fe^{2+} - haltiger Pyroxene und Olivine ist eine sorgfältig gereinigte Stickstoffatmosphäre erforderlich. Die Feinreinigung des Schutzgases erfolgte mit Hilfe einer $CrSO_4$ - Lösung, die Trocknung durch conc. H_2SO_4, KOH und P_2O_5. Zur Synthese wurden Silitrohr-Öfen mit gasdichtem Einsatz aus Pythagoras-Masse verwendet. Mittels eines Hg-Überdruckventils konnte ein konstanter Schutzgas-Überdruck im Reaktionsraum gewährleistet werden. Die Einstellung des gewünschten O_2-Partialdruckes erfolgte über einen sogn. FeO-Puffer. Zu diesem Zwecke wurde die Probe an einem Stab aus Pythagoras-Masse hängend in den Ofen eingebracht und der Stab mit einem anoxydierten Draht aus Elektrolyteisen umwickelt. Damit stellt sich der der Temperatur der Drahtwicklung (Fe/FeO) entsprechende O_2-Partialdruck ein. Die Temperatur der Drahtwicklung ist aber von ihrer Plazierung im Ofenraum abhängig. Die der jeweiligen Temperatur entsprechenden O_2-Partialdrucke wurden den Diagrammen von A. Muan[38.] entnommen. Das Abschrecken der Probe erfolgte unter einem starken N_2 -Strom. Bild 28 zeigt eine Skizze der Syntheseanlage.

Im einzelnen wurde bei der Synthese folgendermaßen verfahren: Die Mischung aus Fe_2O_3, MgO und SiO_2 wurden fein verrieben und bei der gewünschten Temperatur in einem Pt-Tiegel eingesetzt. Darauf wurde der Ofenraum evakuiert, mit Schutzgas gefüllt und ein konstanter N_2-Überdruck von etwa 100 Torr während der Synthese aufrechterhalten. In dieser Weise erfolgte die Darstellung aller beschriebenen Fe-Olivine und Pyroxene.

Bei Versuchen ohne FeO-Puffer wurde anstelle des Pythagoras-Stabes mit Drahtwicklung ein Platindraht verwendet. Ein wesentlicher Entzug von Eisen aus der Probe durch Legierungsbildung mit dem Platin des Tiegels konnte unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden.

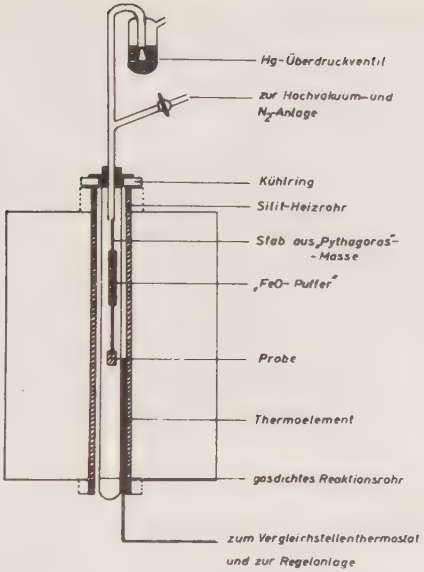


Bild 28 SCHEMA DER SYNTHESEANLAGE

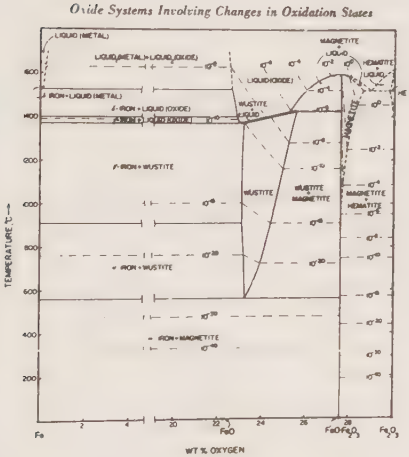


Bild 29 Das System Fe/O_2 nach A. Muan.

VI. Die Bestimmung von Fe^{2+} neben Fe^{3+} in Silikaten.

Die analytische Bestimmung von Fe^{2+} neben Fe^{3+} in Gesteinen bereitet nach den bisherigen Methoden große Schwierigkeiten.Um eine exakte Analyse zu ermöglichen,wurde in Zusammenarbeit mit D. Schütz[39.] ein verbessertes Verfahren zur Fe^{2+} - Bestimmung entwickelt.Zu diesem Zwecke wird das Silikat in einem gut verschließbaren Plastikgefäß mit eingebauter Heizspirale bei 80°C unter hochgereinigtem N_2 mit HF behandelt.Bei Pyroxenen ist der Aufschluß nach etwa 2h,bei Olivinen schon nach 30 min. quantitativ beendet.Danach wird die Analysenlösung unter N_2 in eine etwa 60°C warme H_3BO_3 - Lösung eingebracht,um das F^--Ion komplex zu binden und das Eisen cerimetrisch mit Tri-ortho-phenanthrolin Fe(II) als Indikator bestimmt.Der Umschlag erfolgt scharf von Rot nach Blau.

VII. Die optischen Daten der synthetischen Pyroxene.

Die Bestimmung der Brechungsindizes erfolgte durch Einbetten in Flüssigkeiten bekannter Lichtbrechung nach dem Grenz-Dunkelfeld-Verfahren nach Crossmon. Soweit möglich wurde auch eine Vermessung der optischen Achsenwinkel am Universal-Drehtisch vorgenommen.Nachfolgende Übersicht gibt die ermittelten optischen Konstanten für die synthetischen Pyroxene.

VIII. Die röntgenographischen Daten der synthetischen Pyroxene.

An Hand von Zählrohr-Goniometeraufnahmen war eine genaue Phasenbestimmung möglich.Im folgenden sind noch mehrere Röntgenaufnahmen von synthetischen Enstatiten,Klino-Enstatiten und Proto-Enstatiten vermessen.Die Indizierung erfolgte in Anlehnung an W. Lindemann.

Die optischen Daten einiger synthetischer Klino-Enstatite und Enstatite.

Chemische Zusammensetzung	Phase	n_α	n_β	n_γ	2V	Disp.	$c \wedge \gamma$
$MgSiO_3$	KE(PE)	1,650	1,653	1,660	$2V_\gamma = 51^\circ$	$\rho > v$	22°
$Mg_{1,9}Ni_{0,1}Si_2O_6$	KE	1,655	1,657	1,669			
$Mg_{1,8}Ni_{0,2}Si_2O_6$	KE	1,664	1,667	1,675	$2V_\gamma = 44^\circ$	$\rho > v$	29°
$Mg_{1,72}Ni_{0,18}Si_2O_6$	E	1,659	1,663	1,671		$\rho > v$	
$Mg_{1,76}Ni_{0,24}Si_2O_6$	E	1,664	1,668	1,675		$\rho > v$	
$Mg_{1,74}Ni_{0,26}Si_2O_6$	E	1,667	1,672	1,680		$\rho > v$	
$Mg_{1,6}Ni_{0,4}Si_2O_6$	E	1,674	1,679	1,686		$\rho > v$	
$Mg_{1,5}Ni_{0,5}Si_2O_6$	E	1,681	1,687	1,693		$\rho > v$	
$Mg_{1,4}Ni_{0,6}Si_2O_6$	E	1,693	1,699	1,703	$2V_\alpha = 84^\circ$	$\rho > v$	
$Mg_{1,2}Ni_{0,8}Si_2O_6$	E	1,703	1,709	1,714		$\rho > v$	
$MgNiSi_2O_6$	E	1,719	1,727	1,731	$2V_\alpha = 39^\circ$	$\rho > v$	
$Mg_{1,9}Ni_{0,05}Fe_{0,05}Si_2O_6$	KE	1,656	1,658	1,667		$\rho > v$	
$Mg_{1,8}Ni_{0,1}Fe_{0,1}Si_2O_6$	KE	1,661	1,664	1,673		$\rho > v$	
$Mg_{1,7}Ni_{0,15}Fe_{0,15}Si_2O_6$	KE	1,668	1,671	1,682	$2V_\gamma = 48^\circ$	$\rho > v$	
$Mg_{1,64}Ni_{0,18}Fe_{0,18}Si_2O_6$	KE	1,672	1,675	1,685		$\rho > v$	
$Mg_{1,85}Ni_{0,05}Fe_{0,1}Si_2O_6$	KE	1,656	1,658	1,667		$\rho > v$	
$Mg_{1,7}Ni_{0,1}Fe_{0,2}Si_2O_6$	KE	1,669	1,673	1,681		$\rho > v$	
$Mg_{1,55}Ni_{0,15}Fe_{0,3}Si_2O_6$	E	1,677	1,685	1,690	$2V_\chi = 60^\circ$	$\rho > v$	
$Mg_{1,6}Ni_{0,1}Fe_{0,3}Si_2O_6$	E	1,674	1,681	1,688		$\rho > v$	
$Mg_{1,45}Ni_{0,15}Fe_{0,4}Si_2O_6$	E	1,682	1,689	1,694		$\rho > v$	
$Mg_{1,5}Ni_{0,1}Fe_{0,4}Si_2O_6$	E	1,678	1,684	1,691		$\rho > v$	
$Mg_{1,7}Fe_{0,3}Si_2O_6$	KE	1,667	1,671	1,680		$\rho > v$	
$Mg_{1,5}Fe_{0,5}Si_2O_6$	E	1,677	1,685	1,691	$2V_\alpha = 74^\circ$	$\rho > v$	
$Mg_{1,3}Fe_{0,7}Si_2O_6$	E	1,688		1,702		$\rho > v$	

Gläser:

$Mg_{1,9}Ni_{0,1}Si_2O_6$	n = 1,584
$Mg_{1,7}Ni_{0,3}Si_2O_6$	n = 1,594
$Mg_{1,6}Ni_{0,4}Si_2O_6$	n = 1,599
$Mg_{1,4}Ni_{0,6}Si_2O_6$	n = 1,609
$Mg_{1,2}Ni_{0,8}Si_2O_6$	n = 1,619
$Mg_{1,55}Ni_{0,15}Fe_{0,3}Si_2O_6$	n = 1,613

Das Röntgendiagramm von Proto-Enstatit.
(Indizierung nach W. Lindemann)

	nach W. Lindemann			eigene Versuche		
hkl	$2\theta_{Fe K\alpha}$	d	I	$2\theta_{Fe K\alpha}$	d	I
(011)	25,70	4,3496	m	25,85	4,3276	1 - 2
(10$\bar{1}$)	27,36	4,0919	mst	27,20	4,1166	3
(211)	32,34	3,4767	ms	32,15	3,4948	1
(121)	35,02	3,2177	mst	34,85	3,2316	2
(021)	35,34	3,1839	sst	35,60	3,1665	10
(220)	35,91	3,1399	st	35,95	3,1370	
(221)	38,22	2,9568	m	38,25	2,9545	1
(311)	39,00	2,9005	sst	39,00	2,9005	6 - 7
(130)	40,15	2,8202	sss	40,40	2,8033	1
(031)	41,82	2,7120	m	41,65	2,7228	3
(002)	45,06	2,5265	sst	44,60	2,5510	6
(13$\bar{1}$)	46,36	2,4596	m	46,30	2,4622	1
(122)	49,74	2,3018	m	49,75	2,3012	4
(040)	51,30	2,2360	s	51,25	2,2382	1
(23$\bar{1}$)	52,74	2,1791	m	52,75	2,1790	1
(420)	54,32	2,1204	m	54,42	2,1177	1
(240)	56,44	2,0473	s	56,65	2,0402	1 - 2
(241)	58,56	1,9794	st	58,70	1,9749	6
(41$\bar{1}$)	60,94	1,9087	s	61,00	1,9072	1
(24$\bar{1}$)	64,56	1,8124	m	64,80	1,8065	1 - 2
				67,50	1,7423	1 - 2
(113)	68,48	1,7202	mst	68,75	1,7144	3 - 4
(303)	70,00	1,6879	ms	70,05	1,6866	1
(23$\bar{2}$)	71,22	1,6625	ms	71,25	1,6618	1
(042)	72,30	1,6407	st	72,35	1,6399	3 - 4
(440)	73,70	1,6142	mst	73,50	1,6178	1 - 2
(413)	76,32	1,5666	s	76,50	1,5635	1
(532)	78,84	1,5244	ss	78,20	1,5348	1
(060)	80,40	1,4999	st	80,65	1,4958	6
(44$\bar{1}$)	83,10	1,4596	m	83,10	1,4551	2
(21$\bar{3}$)	84,08	1,4455	s	84,20	1,4438	1
(16$\bar{1}$)	87,60	1,4048	s			

hkl	$2\theta_{Fe_{K\alpha}}$	d	I	$2\theta_{Fe_{K\alpha}}$	d	I
$(16\bar{1})$	87,12	1,4048	s	87,60	1,3985	1
$(34\bar{2})$	89,14	1,3792	m	89,35	1,3767	1
(551)	90,76	1,3599	m	91,00	1,3571	2
				94,40	1,3193	5
				94,70	1,3161	
				98,25	1,2802	1
				99,70	1,2664	2
				100,10	1,2627	1 - 2
				100,50	1,2590	1

Klino-Enstatit (eigene Versuche).

hkl	$2\theta_{Fe K_\alpha}$	d	I	hkl	$2\theta_{Fe K_\alpha}$	d	I
(11$\bar{1}$)	31,85	3,5279	1	(240)	58,40	1,5841	2 - 3
(021)	34,40	3,2734	5	(412)	59,00	1,9658	
(220)	35,65	3,1622	9	(132)	59,9	1,9389	1
(221)	38,10	2,9657	9	(241)	60,15	1,9316	2
(311)	39,45	2,8680	10	(20$\bar{2}$)	60,45	1,9229	1
(310)				(511)	62,00	1,8794	1
(130)	40,50	2,7967	1	(422)	63,50	1,8395	1
(21$\bar{1}$)	40,75	2,7802	1	(332)	64,80	1,8065	1
(131)	44,90	2,5348	3	(33$\bar{1}$)			
(202)	45,20	2,5189	2	(510)	65,70	1,7845	1 - 2
(112)	45,65	2,4950	1	(22$\bar{2}$)	66,26	1,7711	1
(002)	46,85	2,4547	5	(13$\bar{2}$)	66,45	1,7667	1
(22$\bar{1}$)	46,90	2,4324	2	(24$\bar{1}$)	66,70	1,7608	1
(231)	48,15	2,3729	2	(150)	68,00	1,7310	1 - 2
(13$\bar{1}$)	48,55	2,3546	1	(42$\bar{1}$)	68,60	1,7177	1
(400)	50,20	2,2819	1	(113)	70,25	1,6824	1
(312)	51,40	2,2321	1	(151)	71,25	1,6618	1
(31$\bar{1}$)	51,90	2,2121		(313)	71,45	1,6578	1
(040)	52,20	2,2003	2-3	(31$\bar{2}$)	71,77	1,6514	1
(222)	52,50	2,1886	1	(042)	72,35	1,6399	1
(022)	53,55	2,1488	1	(441)	73,35	1,6207	1
(12$\bar{2}$)	54,00	2,1322	1	(223)	73,95	1,5919	1
(331)	54,55	2,1123	5	(15$\bar{1}$)	74,25	1,6038	6
(330)				(440)	75,25	1,5856	1
(421)	55,25	2,0875	1	(530)	77,05	1,5541	1
(420)	56,90	2,0385	1	(51$\bar{1}$)	78,20	1,5348	1
(402)	57,30	2,0189	1	(350)	78,80	1,5250	2
				(602)			
(041)	57,55	2,0109	2-3	(600)	79,10	1,5202	2

hkl	$2\theta_{Fe_{K\alpha}}$	d	I
(442)	81,45	1,4837	2
(060)	82,45	1,4689	5
(40$\bar{2}$)	82,65	1,4515	1
(513)	83,40	1,4551	1
(260)	87,55	1,3991	1
(53$\bar{1}$)	89,45	1,3756	2
(542)	89,70	1,3725	1-2
(13$\bar{2}$)	90,30	1,3654	1
(243)	90,45	1,3636	1
(632)	91,20	1,3548	2
(22$\bar{3}$)	91,80	1,3479	1
(712)	93,90	1,3246	1
(641)	96,70	1,2954	1
(550)	99,55	1,2678	1
(404)	99,85	1,2650	1
(062)	100,45	1,2595	2
(004)	103,70	1,2309	1
(134)	111,30	1,1725	1
(26$\bar{2}$)	112,35	1,1652	1

E N S T A T I T E.

Bronzit Kraubath $Mg_{1,5}Fe_{0,5}Si_2O_6$ $Mg_{1,5}Ni_{0,5}Si_2O_6$

hkl	$2\theta_{Fe K\alpha}$	d	I	$2\theta_{Fe K\alpha}$	d	I	$2\theta_{Fe K\alpha}$	d	I
(021)	34,05	3,3060	1	33,95	3,3156	1	34,20	3,2910	1
	34,75	3,2410	1	34,70	3,2460	1	-	-	-
(420)									
(221)	35,70	3,1579	10	35,60	3,1665	10	35,75	3,1536	10
(600)	37,20	3,0348	1-2	37,15	3,0388	1	38,15	2,9619	1
(321)	38,45	2,9395	1-2	38,30	2,9508	2	38,70	2,9214	2
(610)	39,45	2,8680	10	39,30	2,8786	9	39,55	2,8611	9
(230)	40,90	2,7705	1	40,85	2,7738	1	40,70	2,7835	1
(421)	41,95	2,7041	2	41,85	2,7103	1-2	41,80	2,7134	1
(002)	43,60	2,6065	1	43,80	2,5952	1	43,60	2,6065	1
(102)	44,00	2,5840	1	-	-	-	44,10	2,5784	1
(611)	45,00	2,5295	2-3	44,75	2,5428	2-3	45,15	2,5215	4
(202)	45,75	2,4902	2	45,50	2,5031	1	46,00	2,4774	2
(430)	46,20	2,4672	2-3	46,05	2,4748	2-3	46,70	2,4423	4
(302)	47,95	2,3822	1	47,80	2,3892	1	48,30	2,3660	1
(800)	49,60	2,3077	1	49,55	2,3098	1	49,90	2,2947	1
(402)	50,50	2,2692	1-2	50,15	2,2839	1	50,90	2,2526	2
(022)									
(931)	51,50	2,2281	1	51,40	2,2321	1	51,20	2,2403	1-2
(040)	52,55	2,1867	1	52,40	2,1925	1	52,80	2,1770	1
(502)	54,55	2,1123	2	54,40	2,1177	1-2	55,20	2,0893	3
(531)	55,05	2,0945	2-3	54,90	2,0999	1-2	55,50	2,0789	
(721)	56,10	2,0585	1-2	55,95	2,0635	2	56,70	2,0385	1
(820)	57,15	2,0237	1-2	56,95	2,0303	1-2	57,15	2,0237	1
	57,30	2,0189		57,15	2,0238		57,30	2,0237	
(440)	58,45	1,9826	1	58,10	1,9935	2-3	58,65	1,9764	2
(602)	59,25	1,9582	2	59,15	1,9605	1-2	59,60	1,9478	1
(702)	63,60	1,8369	1	63,35	1,8435	1	63,35	1,8434	1
(1010)	65,70	1,7845	2-3	65,45	1,7906	1-2	65,85	1,7808	1-2
(640)	66,20	1,7725	1	65,90	1,7797	1	66,40	1,7678	1
(450)	-	-	-	66,65	1,7619	1	67,50	1,7423	2
(250)	67,90	1,7333	1-2	67,70	1,7378	1-2	68,15	1,7277	2
(802)	69,50	1,6982	1	69,15	1,7057	1	69,65	1,6950	1

hkl	$2\theta_{Fe_{K\alpha}}$	d	I	$2\theta_{Fe_{K\alpha}}$	d	I	$2\theta_{Fe_{K\alpha}}$	d	I
(042)	70,35	1,6803	1-2	70,10	1,6855	1	70,20	1,6834	1
(313)	72,60	1,6351	1	72,30	1,6409	1	72,45	1,6380	1
(023)	73,30	1,6216	1	73,50	1,6178	1	73,90	1,6103	1
(902)	74,60	1,5974	1	74,30	1,6029	1	74,80	1,5937	1
(840)	75,20	1,5865	2	75,15	1,5874	1-2	75,55	1,5802	1-2
(1030)	77,90	1,5398	1	77,65	1,5439	1	-	-	-
(650)	78,75	1,5258	1-2	78,45	1,5311	1-2	79,20	1,5186	2
(1200)	79,30	1,5170	3	79,00	1,5218	2	-	-	-
(1031)	81,45	1,4836	2	81,20	1,4874	3	81,60	1,4814	2
(060)	82,25	1,4717	2-3	81,90	1,4769	3	82,65	1,4659	3
(460)	88,15	1,3915	2-3	87,90	1,3947	2-3	88,20	1,3910	3
(1131)	88,65	1,3853							
(361)	89,10	1,3798	1	88,95	1,3817	1	89,10	1,3798	1
(1202)	92,60	1,3389	1	92,45	1,3406	1	-	-	-
(1400)	95,60	1,3067	1-2	95,30	1,3098	2	-	-	-
(004)	95,90	1,3036		95,50	1,3077				
(204)	97,35	1,2890	2	97,40	1,2885	1			
(1050)	99,45	1,2687	1	99,05	1,2725	1-2			
(404)	101,10	1,2536	1						

Fe_{11}* $Mg_{1,55}Ni_{0,15}Fe_{0,3}Si_2O_6$ $MgNiSi_2O_6$

hkl	$2\theta_{Fe_{K\alpha}}$	d	I	$2\theta_{Fe_{K\alpha}}$	d	I
(021)	34,05	3,3059	1	34,07	3,3042	1
	34,70	3,2460	1	34,70	3,2460	1
(420)						
(221)	35,75	3,1536	10	35,75	3,1536	10
(600)	37,80	2,9884	1	37,65	2,9998	1
(321)	38,45	2,9397	2	-	-	-
(610)	39,50	2,8646	8	39,50	2,8646	10
(230)	40,80	2,770	1	40,75	2,7802	1-2
(421)	41,95	2,7041	1-2	41,75	2,7165	1
(002)	43,55	2,6093	1	43,60	2,6065	1
(102)	44,00	2,5884	1	44,10	2,5784	1
(611)	45,00	2,5295	4	45,20	2,5189	3-4
(202)	45,80	2,4876	1-2	45,75	2,5428	1
(430)	46,15	2,4698	4	46,30	2,4902	3-4
(302)	47,95	2,3822	1	47,90	2,3846	1
(800)	49,60	2,3077	1	49,15	2,3275	1
(402)	50,90	2,2526	1	50,90	1,2526	1
(002)						
(931)	51,45	2,2301	2	51,35	2,2342	1
(040)	52,60	2,1847	1	52,25	2,1983	1
(502)	54,55	2,1122	2	54,80	2,1034	2
(531)	55,05	2,0945	2-3	55,25	2,0875	1-2
(721)	56,15	2,0568	1-2	56,45	2,0467	1
(820)	57,05	2,0270	1-2	57,30	2,0173	1-2
	57,30	2,0189				
(440)	58,50	1,9810	2	58,55	1,9794	2
(602)	59,30	1,9567	2-3	59,20	1,9597	1-2
(702)	64,50	1,8140	1	64,50	1,8140	1
(1010)	65,60	1,7869	1-2	65,90	1,7797	1-2
(640)	66,30	1,7702	1	66,60	1,7631	1
(450)	67,20	1,7492	1-2	67,40	1,7446	1
(250)	67,90	1,7333	1	68,25	1,7254	2
(802)	69,50	1,6982	1	-	-	-
(042)	70,30	1,6813	1	70,80	1,6710	1
(313)	72,10	1,6449	1	72,00	1,6468	1
(023)	73,90	1,6103	1	73,95	1,6094	1-2

hkl	$2\theta_{Fe K\alpha}$	d	I	$2\theta_{Fe K\alpha}$	d	I
(902)	74,60	1,5974	1	74,40	1,6010	1
(840)	75,10	1,5883	3	75,30	1,5847	2
(1030)	78,25	1,5340	1	77,85	1,5406	1
(650)	78,70	1,5266	2	78,70	1,5266	1
(1200)	79,25	1,5177	2-3	79,25	1,5177	3-4
(1031)	81,50	1,4829	2-3	81,50	1,4829	1
(060)	82,25	1,4717	2-3	82,75	1,4645	3
(1131)						
(460)	88,20	1,3910	2-3	88,40	1,3885	2
(361)	89,10	1,3798	1	89,20	1,3786	1
(1202)	92,80	1,3367	1	93,10	1,3334	1
(1400)	95,50	1,3077	1	-	-	-
(004)	95,90	1,3036	1	-	-	-
(204)	97,40	1,2885	1	97,50	1,2875	1-2
(1050)	99,50	1,2683	1	-	-	-
(404)	100,70	1,2572	1	100,85	1,2558	1

Chemische Analyse des Bronzites aus Kraubath.

(Die Analyse wurde im Chemischen Laboratoriumdes Mineralogischen Institutes der Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.)

SiO_2	55,08	%	Spuren:		
TiO_2	0,17	%	Co	50	ppm
Al_2O_3	1,17	%	Cr	1300	ppm
Fe_2O_3	0,34	%	Cu	20	ppm
FeO	9,34	%	Ni	300	ppm
Gesamteisen			V	80	ppm
als Fe_2O_3	10,32	%			
MgO	31,30	%			
CaO	1,40	%			
Na_2O	0,16	%			
K_2O	0,03	%			
P_2O_5	0,29	%			
Glühverlust	0,5	%			
Summe	99,78	%			

IX. Literatur.

1.) M. Koltermann
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 38 (1961), S. 543 - 556
42 (1965), S. 6 - 10
Tonind.- Ztg. 88 (1964) Heft 6, S. 121 - 125
Heft 7/8, S. 159 - 166

2.) K.H. Schüller
Stemag-Nachrichten (1960) H.28, S. 755 - 761
(1963) H.37, S. 955 - 1001

3.) W. Krönert, H.E. Schwiete und A. Suckow
Ziegelind. 17 (1964), S. 337 - 350 und 364 - 369

4.) E.T. Allen, F.E. Wright und J.K. Clement
Am. J. Sci. (1906), 22, S. 385 - 438

5.) H. Haraldsen
Neues Jb. Min.,Beilage-Bd., 61 A, S. 139 - 164

6.) Ebelmen
Ann. de phys. et chem. (1851), 37, S. 58

7.) Haute - Feuille
Ann. chim. Phys. (1864), 4, S. 174

8.) F. Fouqué und A. Michel - Lévy
Bull. Soc. Min. France, 4, (1881), S. 279 - 287

9.) B.E. Warren und D.J. Modell
Z. f. Krist. (1931),80, S. 1 - 14

10.) A. Byström
Ber. Dtsch. Keram. Ges. (1943), 24, S. 2 - 15

11.) T. Ito
Z. f. Krist. (1935), 90, S. 151

12.) und 15.) W. Lindemann
Geol. Bl. f. NO - Bayern 5 (1955), S. 143 - 148
6 (1956), S. 118 - 119
6 (1956), S. 153 - 157
N. Jb. Min., Mh., (1961), 10, S. 223 - 226
Sprechsaal, (1961), 94, S. 508 - 514
Naturwissenschaften, (1961), 11, S. 428 - 429

13.) B. Warren und W.L. Bragg
Z. f. Krist. (1929), 69, S. 168

14.) B. Warren und J. Biscoe
Z. f. Krist. (1931), 80, S. 391

16.) N. Morimoto
Ann. Repts. Geophys. Lab. Washington (1957) S. 249 - 252
(1958) S. 197 - 198

-- D.E. Appleman und H.T. Evans jr.
Z. f. Krist. (1960), 114, S. 120 - 147

-- W.L. Brown und J.V. Smith
J. Geol. (1961), 69, S. 609 - 616

17.) J.V. Smith
Acta Cryst. (1959), 12, S. 515 - 519

-- und W.L. Brown
Z. f. Krist. (1961), 115, S. 93 - 96
(1963), 118, S. 186 - 212

18.) L. Atlas
J. Geol. (1952), 60, S. 125 - 147

19.) W.R. Foster
J. Am. Ceram. Soc. (1951), 34, S. 255 - 259

20.) J.F. Sarver und F.A. Hummel
J. Am. Ceram. Soc. (1962), 45, S. 152 - 156

21.) F.R. Boyd und J.F. Schairer
Ann. Repts Geophys. Lab. Washington,Year Book 1956
S. 223 - 225

22.) F.R. Boyd und J.L. England
Ann. Repts Geophys. Lab. Washington,Year Book 1964 - 1965,
S. 117 - 120

23.) W. Eitel
Ber. Dtsch. Keram. Ges. (1943), 24, S. 37 - 53

W. Eitel und H. Kedesdy
Abh. d. Preuß. Akad. d. Wiss. (1943), 5, S. 21

24.) W. Büssem und C. Schusterius
Wiss. Veröff. Siemenswerke, (1938), 17, S. 59 - 77

25.) N.L. Bowen und J.F. Schairer
Am. J. Sci. (1932),(5), 24, S. 177 - 213
(1935),(5), 29, S. 153 flgde.

26.) E. Thilo
Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1937a), 70, S. 2267 - 2272
(1937b), 70, S. 2373 - 2381

-- und G. Rogge
Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1939), 72, S. 341 - 362

27.) K. v. Gehlen
Ber. Dtsch. Keram. Ges. (1962), 39, S. 155 - 162

28.) Subrata Ghose
Z. f. Krist. (1965), 122, S. 81 - 99

29.) L. Gjessing
Norsk. Geol. Tidsskrift, (1941), vol. 20, S. 265

30.) S. Kienow
Arch. Eisenhüttenwesen (1961), 32, S. 77 - 87

31.) A. Muan und J.B. Mac. Chesney
Am. Min. (1961), 46, S. 572 - 582

32.) W.E. Tröger
Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 1
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung

33.) P.C. Zwaan
Leidse Geol. Med. (1954), Deel XIX, S. 169 - 275

34.) W.C. Hahn jr. und A. Muan
Am. J. Sci., 258, S. 66 - 78

35.) H.B. Eugster und D.R. Wones
J. Petr., (1962), 3, S. 82 - 125

36.) A.F. Buddington und D.H. Lindsley
J. Petr. (1964), 5, S. 310 - 357

37.) G. König
Beiträge zur Min. und Petr. (1960), 7, S. 400 - 435

38.) A. Muan
Am. J. Sci. (1958), 256, S. 171 - 207
J. Am. Ceram. Soc. (1957), 40, S. 420 - 431

39.) D. Schütz
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1965

Lebenslauf.

Am 27.12.1938 wurde ich, Roland Gottlieb Schwab, als erstes von zwei Kindern des Fabrikanten Paul Schwab und seiner Ehefrau Margarete, geb. Scheidig, in Altenberg/Nürnberg geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Altenberg (1944 - 1948) trat ich in das Humanistische Gymnasium in Fürth i. Bay. über, wo ich im Juni 1958 die Reifeprüfung ablegte. Von Oktober 1958 bis März 1960 leistete ich Wehrdienst bei der Bundesmarine und absolvierte im März 1960 die Seeoffiziers-Hauptprüfung an der Marineschule Flensburg-Mürwik. Im Sommer 1960 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg und legte hier im Juli 1962 die Diplom-Vorprüfung für Chemiker und im Mai 1964 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab.

Im Sommer 1964 begann ich mit dem Studium der Mineralogie. Seit Mai 1965 bin ich am Mineralogischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig und führte hier die vorliegende Arbeit in der Zeit von August 1964 bis März 1966 aus.

Offsetdruck + Fotodruck
- J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 -

Offsetdruck + Fotodruck

– J. Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 15336 –